

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri LABROUSTE

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES COUCHES MINCES A LA SURFACE DE L'EAU.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Novembre 1920 devant la Commission d'examen.

MM. BOUTY *Président.*

JEAN PERRIN
LANGEVIN } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1920

SÉRIE , N^o
N^o D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Henri LABROUSTE

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES COUCHES MINCES A LA SURFACE DE L'EAU.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1920** devant la Commission d'examen.

MM. BOUTY *Président.*

JEAN PERRIN..... }
LANGEVIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM

Doyen..... F. HOUSSAY, *Prof.* Zoologie

Profess. honoraires..... } P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ

	LIPPMANN	Physique
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND.. ..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
<i>Professeurs</i>	G. URBAIN.....	Chimie
	ÉMILE BOREL	Phys. mathém. et calcul des probabilités.
	MARCHIS	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON	Physique théorique et physique céleste.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND..	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU	Chimie.
<i>Professeurs-adjoints</i>	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	RABAUD	Biologie générale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (P. C. N.).
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A LA MÉMOIRE VÉNÉRÉE

DE MON PÈRE

A MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553002_0026

A MONSIEUR E. BOUTY

MEMBRE DE L'INSTITUT

*Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.*

A MONSIEUR H. DEVAUX

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Hommage respectueux

TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES COUCHES MINCES A LA SURFACE DE L'EAU

SOMMAIRE

HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS

Expériences de Lord Rayleigh. — Expériences de M. Devaux. — Expériences de M. A. Marcelin. — Nouvelles expériences. — Nouveau mode d'observation.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — *Visibilité des traces de substances étrangères sur les surfaces d'eau*

Procédé optique. — Production d'un bourrelet par le souffle. — Autres procédés de production du bourrelet. — Action des impuretés superficielles sur le roulement des gouttes.

CHAPITRE II. — *Applications.*

Couches minces produites par les vapeurs. — Cas des liquides. — Cas des solides. — Cas des substances colloïdales. — Action des poussières. — Matières salines. — Substances non extensibles sur l'eau.

DEUXIÈME PARTIE

Transformations sous l'action de la température

CHAPITRE PREMIER. — *Mode opératoire.*

Description. — Précautions diverses — Mesure des températures. — Préparation des solutions. — Mesures. — Emploi de divers solvants.

CHAPITRE II. — *Résultat des mesures.*

Généralités. — Cas des éthers-sels. — Cas des alcools. — Cas des acides. — Conclusions. — Hypothèses diverses. — Existence d'une deuxième surface importante.

CHAPITRE III. — *Etat physique des couches minces. Matière de rassemblement de ces couches.*

Cas de la Trimyristine. — Mobilité des couches liquides. — Couches de rassemblement.

CHAPITRE IV. — *Effet Volta et couches monomoléculaires.*

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES COUCHES MINCES À LA SURFACE DE L'EAU

Par M. H. LABROUSTE

HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS

§ 1. — On sait que certaines substances, telles que l'huile, peuvent s'étaler sur l'eau ou sur le mercure en couches très minces. Ces couches ont été étudiées sur l'eau par miss Pockel en 1891 ⁽¹⁾, par Lord Rayleigh en 1890 ⁽²⁾ et en 1899 ⁽³⁾.

Miss Pockel a trouvé que la tension superficielle d'une surface d'eau, recouverte seulement de très faibles traces d'huile, ne varie pas tant que ces traces n'atteignent pas une concentration déterminée. A partir de cette valeur, tout changement dans la concentration entraîne des changements correspondants dans la tension superficielle. Le fait que la tension change subitement à partir d'une certaine densité superficielle a une importance considérable au point de vue des théories moléculaires.

Lord Rayleigh, reprenant ces expériences, a trouvé que la tension superficielle reste égale à celle de l'eau pure tant que l'épaisseur de la couche grasse est inférieure à 1 m μ et qu'elle tombe ensuite rapidement pour tendre vers une nouvelle valeur constante, lorsque l'épaisseur est d'environ 2m μ .

Les variations de concentration superficielles sont obtenues par variation de l'étendue de la surface sur laquelle est

(1) *Nature*, mars 1891.

(2) *Proceedings of the Roy. Soc.*, t. XLVII, mars 1890.

(3) *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XLVIII, 1899.

répandue la substance grasse ; cette surface est augmentée ou diminuée par le déplacement d'une barrière, constituée par une bande de verre, appuyée sur les deux bords opposés d'une cuvette rectangulaire remplie d'eau. Cette barrière mobile, baignée par l'eau, remplace en définitive l'un des côtés de la cuve en expérience.

Aux précédents résultats, Lord Rayleigh ne voit qu'une explication fondée sur la considération directe des molécules.

Si le nombre de molécules d'huile déposées sur la surface de l'eau est assez petit, non seulement l'affinité des molécules d'huile pour les molécules d'eau peut s'exercer d'une manière aussi complète que possible, mais encore les actions répulsives entre molécules d'huile cessent d'exister. Dans ces conditions, rien ne s'oppose à la contraction de la surface : la tension reste la même que celle de l'eau pure.

Si l'on admet que les molécules d'huile se comportent comme celles des gaz, d'après la théorie cinétique, aucune force n'entrera en jeu, tant que les molécules ne seront pas au voisinage immédiat ; la tension ne commencera à varier que lorsqu'il existera une couche complète de molécules juxtaposées. D'après cela, le diamètre de la molécule d'huile serait de $1\text{ }\mu$; cette valeur concorde avec celle qu'on admet pour le diamètre de la molécule de trioléine.

§ 2. *Expériences de M. Devaux.* — M. H. Devaux a généralisé ces résultats ⁽¹⁾ en effectuant de nombreuses mesures

(¹) Recherches sur les lames très minces, liquides ou solides (Procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, novembre 1903).

Membranes de coagulation par simple contact de l'albumine avec l'eau (*l. c.*, janvier 1904).

Comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique de la molécule (*l. c.*, avril 1904).

De l'épaisseur critique des solides et des liquides réduits en lames très minces (*Bulletin des séances de la Soc. franç. de Phys.*, p. 24, 1904).

Recherches sur les lames d'huile étendues sur l'eau (*J. de Ph.*, septembre 1912).

sur les couches minces de diverses substances : il a trouvé dans plusieurs cas des concordances intéressantes entre leur épaisseur et le diamètre moléculaire. Voici comment procède cet auteur dans le cas des substances grasses.

Solution titrée. — Il emploie une solution titrée de la substance à étudier dans un solvant volatil, par exemple 1 cc. de trioléine dans 1.000 cc. de benzine ; il se sert d'une pipette fournissant 50 gouttes de la solution par centimètre cube et dépose 2 de ces gouttes à la surface de l'eau contenue dans une cuvette photographique. On voit qu'après évaporation de la benzine, il reste sur l'eau $\frac{2}{50.000}$, c'est-à-dire $400 \cdot 10^{-7}$ cc. d'oléine ; cette quantité est insuffisante pour recouvrir d'une couche monomoléculaire toute l'étendue de l'eau (625 cq.).

Avant de déposer la substance, M. Devaux procède au nettoyage de la surface de cette eau, au moyen d'un essuyage superficiel avec du papier fin ; il laisse ensuite tomber la quantité indiquée de solution titrée, puis effectue la mesure de la surface recouverte par les molécules d'huile.

Mesure. — L'observateur souffle obliquement sur la surface, comme s'il voulait chasser un voile superficiel invisible ; cette opération a réellement pour effet de chasser les molécules d'huile en découvrant une surface d'eau pure aux endroits atteints par le souffle. On divise ainsi la surface en deux parties, l'une H où sont rassemblées les molécules d'huile, l'autre E qui en est exempte. Si l'on saupoudre la surface E de quelques parcelles de talc, celles-ci sont pareillement chassées par le souffle jusqu'aux confins de la surface H : la poudre de talc forme alors une frontière visible de séparation des régions H et E.

Le quotient du volume d'huile versée par la grandeur de la surface H ainsi délimitée donne l'épaisseur ε de la couche. Mais, pour la commodité de la mesure, il vaut mieux réaliser entre les surfaces H et E une ligne de séparation rectiligne ; ce résultat s'obtient en repoussant les grains de talc à l'aide

d'une bande de papier qu'on avance sur la surface de l'eau préalablement purifiée des molécules d'huile par le soufflé : tous les grains de talc s'alignent alors le long de la bande de papier. Le seul point délicat de la mesure consiste à ne pas dépasser la position cherchée ; on réussit à la trouver avec précision en ramenant de temps à autre la barrière de papier en arrière. Tant que les parcelles de talc ne suivent pas le même mouvement rétrograde, on peut être assuré de ne pas avoir réduit la surface H plus qu'il ne convient. On doit s'arrêter lorsqu'un mouvement rétrograde de la bande de papier s'accompagne d'un mouvement semblable du talc, parce qu'alors la tension superficielle de l'eau impure devient évidemment inférieure à celle de l'eau pure et la position cherchée est dépassée.

Résultats. — M. Devaux trouve, pour la trioléine, l'épaisseur suivante :

$$\varepsilon = \frac{V}{S} = \frac{400 \cdot 10^{-7}}{363,71} = 1,10 \text{ m}\mu.$$

Cette valeur concorde complètement avec celle que donne la théorie.

En effet, désignons par N le nombre de molécules contenus dans la masse moléculaire M de la substance ; on a approximativement :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt[3]{N}} \sqrt[3]{\frac{M}{D}}, \quad (1)$$

D représentant la densité du corps à basse température.

Si l'on adopte la valeur $N = 68 \cdot 10^{22}$ donnée par M. J. Perrin, on trouve, pour la trioléine,

$$\varepsilon = 0,11 \sqrt[3]{\frac{884}{0,92}} \text{ m}\mu = 0,11 \times 9,86 = 1,08 \text{ m}\mu.$$

La coïncidence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est extrêmement frappante ; l'accord est même trop parfait, si l'on remarque que la formule (1) n'est qu'approchée.

M. Devaux a pu constater d'autres coïncidences intéressantes : on trouvera tous renseignements à ce propos dans les tables de constantes physiques, publiées par la Société française de physique.

Une des plus curieuses observations, faites sur les couches minces, concerne la conservation de certaines propriétés physiques de la substance, même pour l'épaisseur d'une seule molécule : les solides conservent en particulier leur rigidité ; cette rigidité ne disparaît que si la surface offerte aux molécules est supérieure à celle qui donne la couche monomoléculaire ⁽¹⁾.

Couches minces avec globules.— M. Devaux s'est demandé s'il n'est pas possible d'étendre sur l'eau plus d'une couche de molécules juxtaposées, soit par diminution suffisante d'une surface monomoléculaire, soit par additions successives de matière extensible sur l'eau.

Cette question ne nous intéresse pas directement pour ce qui suivra : la seule remarque utile à faire ici est que, par diminution suffisante de la surface, on peut faire réapparaître la matière étendue sous forme de matière visible. Dans le cas de l'huile, on obtient par rétrécissement de la surface des disques d'huile microscopiques en équilibre avec la couche subsistante ; si l'on vient à ajouter sur la surface ainsi rétrécie des gouttes d'huile, celles-ci ne modifient plus l'épaisseur de la couche et forment à la surface des globules analogues à ceux qu'on rencontre sur le bouillon (yeux).

§ 3. *Expériences de M. A. Marcelin* ⁽²⁾. — Les plus récentes expériences sont celles de M. Marcelin ; elles ont porté sur l'oléine, l'acide oléique, la gomme gutte, la colo-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique de la molécule.

⁽²⁾ Epaisseur des couches très minces à la surface de l'eau (Mémoire présenté à la Faculté des sciences de Paris pour l'obtention du diplôme d'études supérieures de sc. physiques, 1913).

phane et le camphre. Cet auteur trouve de légères différences dans la valeur de l'épaisseur des couches d'oléine et d'acide oléique sur l'eau distillée et sur l'eau de source et attribue ces petites variations à la présence des sels calcaires contenus dans l'eau de source. Il a l'idée de rechercher si la température n'a pas d'influence sur les phénomènes étudiés ; il ne constate aucun effet sur l'oléine, qui fond à 14° , en faisant varier la température de 0° à 50° . Nous verrons ultérieurement pourquoi cette tentative n'a pas donné de résultat positif.

§ 4. *Nouvelles expériences.* — De mon côté, je me suis également demandé s'il ne serait pas possible, pour les substances fondant entre 0° et 100° , d'observer, lors de leur fusion, une modification moléculaire directement perceptible, telle qu'une variation dans la grandeur de la surface qu'elles recouvrent. L'expérience a montré dans un certain nombre de cas une action très nette et très importante de la température. La première expérience a porté sur la tripalmitine, qui fond vers 60° : on a trouvé qu'une couche monomoléculaire de ce corps, formée à la surface d'eau chaude, occupe sur cette même eau, spontanément refroidie, une surface notablement moindre. Le sens de la variation éprouvée permettait de prévoir qu'il ne s'agissait pas là d'une action accidentelle due à des impuretés, car une telle action aurait eu un effet exactement contraire : celui d'augmenter la surface au cours du temps.

Nous verrons ultérieurement (2^e partie, ch. II) que des substances autres que la tripalmitine offrent des phénomènes analogues et nous étudierons alors en détail les lois des variations obtenues.

Au moment où ces expériences étaient en cours au laboratoire d'enseignement (physique), à la Sorbonne, des recherches étaient entreprises au même laboratoire par M. J. Guyot, agrégé des sciences physiques, sur les différences de potentiel apparentes au contact d'un métal et d'eau pure ou de

solutions. M. Guyot s'aperçut de l'importance qu'avaient les impuretés superficielles de l'eau sur la valeur de l'effet Volta et m'en fit part. Je lui proposai de bien vouloir examiner, au point de vue de l'effet Volta, les couches minces des substances que j'avais moi-même en expérience; je pensais qu'une étude dans un domaine nouveau, poursuivie par deux voies différentes (mesure de surfaces et mesure d'effet Volta) ne pourrait être que féconde en résultats. Elle ne l'a été que partiellement, à cause de l'interruption produite par la guerre. Les résultats obtenus par M. Guyot seront exposés au chapitre IV (2^e partie), dans la mesure où j'en aurai besoin.

§ 5. *Nouveau mode d'observation.* — Il me reste, avant d'indiquer le plan suivi dans l'exposition du présent travail, à dire que les mesures de surface occupée par les molécules ont été possibles à température élevée, grâce à la réalisation d'un nouveau dispositif d'observation. La poudre de talc, qui permet si simplement le partage de la surface en deux parties, dont l'une contient la couche monomoléculaire, ne peut plus guère servir lorsque la température de l'eau est élevée; les parcelles de talc se promènent alors continuellement sur la surface d'eau chaude et le procédé employé par M. Devaux devient d'une application difficile.

Nous verrons au prochain chapitre comment on peut rendre visibles les impuretés d'une surface, sans ajouter sur cette surface aucune substance étrangère.

§ 6. *Plan.* — Les matières contenues dans les chapitres qui suivent forment deux parties distinctes. La première comprend l'exposé de nouveaux procédés d'observation et leur application au contrôle de la propreté des surfaces d'eau et des solutions aqueuses. La seconde a seulement pour objet un phénomène particulier : celui des transformations moléculaires des couches minces sur l'eau placées sous la dépendance des variations de température. Cette seconde partie comprend : 1^o le mode opératoire ; 2^o les résultats ; 3^o la discussion des résultats et les conclusions.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

VISIBILITÉ DES TRACES DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES
SUR LES SURFACES D'EAU

§ 1. *Procédé optique.* — Les matières superficielles flottant à l'état de traces sur l'eau peuvent être décelées très simplement par le procédé suivant.

Déposons sur une surface d'eau pure, contenue dans une cuvette photographique ordinaire (porcelaine), une petite quantité d'huile (trioléine) un peu inférieure à celle qui correspond à une couche monomoléculaire de la substance; éclairons la cuvette à l'aide d'une source de petites dimensions (lampe à azote) située sur le côté ⁽¹⁾ et examinons le fond blanc de cette cuve lorsqu'on souffle normalement à la surface soit avec la bouche, soit avec un jet d'air comprimé sortant d'un tube recourbé *t* (fig. 1). On observe sur le fond de la cuvette : 1^o une tache obscure *T* produite par la dépression de la surface liquide sous le jet ; 2^o une circonférence brillante *C*, ayant cette tache pour centre et limitant une région intérieure exempte d'huile (en réalité, on observe sur le fond de la cuve la projection conique d'un cercle de la surface, exempt d'huile).

Le mécanisme par lequel agit le jet gazeux est le suivant : ce dernier communique à la surface un mouvement radial centrifuge ; les molécules d'huile sont entraînées vers la périphérie où elles forment une couche sensiblement monomoléculaire *H*, localisée en dehors d'un cercle à l'intérieur duquel il n'y a que des molécules d'eau. La circonférence brillante, limitant ces deux régions, provient d'un ménisque liquide

(1) On peut aussi employer de la lumière parallèle (lumière solaire).

dont la courbure produit une concentration de la lumière sur le fond de la cuvette.

Nous aurons, dans la suite, constamment recours à ce procédé d'investigation qui n'altère en aucune façon la surface à examiner et qui convient aussi bien à haute température qu'à la température ordinaire.

Le bourrelet liquide ⁽¹⁾ à la surface de séparation de H et de l'eau pure n'apparaît que lorsque la tension superficielle de la surface commence à varier dans la région H. Lorsqu'on cesse de souffler, le rayon de ce bourrelet — et par conséquent du cercle C — diminue, ce qui prouve que la tension superficielle de l'eau pure, à l'intérieur du bourrelet, est légèrement supérieure à la tension de la surface extérieure. Si la densité initiale de la couche d'huile ⁽²⁾ est suffisamment inférieure à celle qui correspond à la couche monomoléculaire, cette circonférence s'évanouit avant que son rayon ne soit devenu nul. A ce moment, la tension superficielle de la surface H est égale à celle de l'eau pure.

Dans ces conditions opératoires, l'ouverture primitivement pratiquée par le souffle dans la couche d'huile subsiste un temps appréciable, mais généralement court, comme le montre l'expérience suivante : si l'on souffle, après un très petit intervalle de temps, en un endroit tout différent du premier et après évanouissement du cercle C, on constate que la première ouverture réapparaît (réapparition de C) et se referme complètement cette fois sous l'action du souffle qui agit pour ouvrir la surface au second endroit.

L'expérience faite sous cette forme est assez frappante : on voit que, pour pratiquer une nouvelle ouverture dans une couche monomoléculaire, il est nécessaire de refermer l'ancienne ouverture de même surface. L'aspect du phénomène

⁽¹⁾ Ce bourrelet, qui produit la concentration de lumière suivant C, est facile à observer par la méthode des stries de Töpler.

⁽²⁾ C'est à-dire la densité avant de souffler.

MÉMOIRE
HENRI LABROUSTE

Fig. 1.

Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 4.

ne serait pas différent si, au lieu de molécules superficielles, flottaient sur la surface de l'eau une série de billes de liège en nombre insuffisant pour recouvrir toute la surface.

Remarque. — Il convient d'ajouter que le bourrelet, signalé plus haut, ne se produit nettement que pour les couches monomoléculaires de substance donnant naissance, dès leur formation, à une diminution notable de tension superficielle. Dans le cas des corps qui abaissent à peine la tension superficielle de l'eau, comme l'huile de pétrole par exemple, on n'obtient pas de bourrelet nettement visible.

Cas de traces extrêmement faibles de matière étrangère. — Le phénomène se présente autrement lorsque la masse de l'impureté superficielle est notablement inférieure à celle de l'expérience précédente. Dans ce cas, si l'on souffle obliquement et à partir d'un des angles de la cuvette (angle en bas et à gauche, fig. 2), on observe sur le fond de celle-ci le phénomène suivant : une bande grise diffusée BB' s'avance sous l'action du souffle ; cette bande fonce graduellement au fur et à mesure que l'ensemble des molécules d'huile, chassées par le souffle, acquiert une densité de plus en plus grande. A un certain moment la bande devient une ombre noire, qui disparaît ensuite brusquement pour faire place à une ligne brillante (donnant un phénomène de même nature que celui qui a été décrit plus haut) ; à cet instant la couche monomoléculaire est constituée.

Cette ombre BB' est produite par des plissements de la surface sous l'action du souffle, plissements qui sont accentués par des variations locales de tension superficielle.

Cas d'une surface saturée. — Lorsqu'on dépose à la surface de l'eau une masse d'huile notablement supérieure à celle qui correspond à la couche monomoléculaire, on n'observe ni ombre fonçant progressivement, ni ligne brillante. C'est

en somme par des caractères négatifs que se reconnaît une surface saturée.

Résumé. — En résumé, si une surface est recouverte d'une couche d'huile de densité très supérieure à celle d'une couche monomoléculaire, on ne peut pas faire progresser d'ombre sur le fond de la cuve et on ne peut entr'ouvrir la couche superficielle, même en soufflant très fort. Si la densité est seulement un peu supérieure à celle d'une couche monomoléculaire, on peut ouvrir la couche superficielle en soufflant assez fortement, mais l'anneau C de la figure 1, qui reste de petit diamètre, se contracte immédiatement dès qu'on cesse de souffler. Lorsque la densité correspond à la couche monomoléculaire, le diamètre de l'anneau est plus grand : il se contracte encore dès qu'on cesse de souffler et s'évanouit avant que son diamètre ne soit devenu nul. Pour des densités inférieures à la précédente, on observe l'apparition des ombres (foncées lorsqu'on est au voisinage de la densité monomoléculaire, plus claires si la densité est très faible). On peut donc connaître instantanément et à tout moment l'état de propriété d'une surface sans emploi d'aucun appareil spécial et sans introduction sur cette surface d'aucune substance étrangère.

Tous les phénomènes décrits peuvent être montrés en projection ⁽¹⁾, en utilisant une cuve de verre transparente et un appareil à projection horizontale; on observe alors des apparences complémentaires de celles qui ont été signalées.

§ 2. *Autres procédés analogues.* — A. — Le bourrelet de démarcation entre surface d'eau propre et surface salie peut être obtenu de bien d'autres manières qu'en soufflant sur la surface; il se forme dès que la densité superficielle de l'impureté devient beaucoup plus grande dans une région que dans les régions voisines.

¹⁰ C'est ainsi qu'en promenant, par exemple, un agitateur

⁽¹⁾ Ces phénomènes ont été projetés à la séance annuelle de la Société française de physique (janvier 1914).

de verre à la surface d'une eau légèrement salie, on aperçoit facilement sur le fond diffusant de la cuve des lignes brillantes dont l'origine est la même que plus haut. Bien entendu, l'éclairage utilisé doit toujours être une source de petite dimension ou une source éloignée (soleil).

2° De même lorsqu'on dépose sur l'eau une gouttelette d'un liquide susceptible de s'étaler, on aperçoit fugitivement une ligne brillante qui s'avance très rapidement depuis le point touché jusqu'aux bords de la cuve.

3° On a vu (§ 1) que lorsqu'une ligne brillante vient de s'évanouir spontanément, on peut la faire réapparaître en soufflant sur une région voisine.

B. — On peut encore faire former le même bourrelet en plaçant une cuvette photographique sous la veine d'eau issue d'un robinet muni d'un brise-jet ou d'un tube de verre (fig. 3). Comme la cuvette photographique sera toujours plus ou moins grasse (si l'on n'a pas pris de précautions spéciales pour la nettoyer), on observera, ici encore, une ligne brillante L, mais, à l'inverse de ce qu'on observait quand on soufflait, l'huile se rassemble sous le jet en H, tandis que l'eau pure est à l'extérieur. Ce phénomène tient à la direction des courants de convection qui se produisent dans l'eau de la cuvette sous l'action du jet; on constate que, sous le jet, l'eau s'enfonce verticalement dans la cuve, longe le fond en gagnant les bords, remonte le long des bords; une partie de l'eau déborde alors, tandis qu'une autre partie retourne sous le jet par la surface. Les molécules d'huile sont alors ramenées constamment sous le jet où elles forment une plage stagnante qui peut se maintenir pendant des heures.

Une conséquence pratique, que l'on tire de cette expérience, est qu'on peut laver pendant très longtemps une cuvette sans enlever les parties huileuses ou grasses qui souillent la surface. Si l'on veut réaliser une surface propre, on doit arrêter l'écoulement du jet, renverser l'eau en dehors, puis remplir la cuve avec de l'eau nouvelle. En recommençant deux ou

trois fois l'opération, on est assuré d'avoir une surface d'eau très propre, ne donnant plus lieu au phénomène précédent.

C. — Signalons encore un procédé distinct des précédents, fournissant le même bourrelet de démarcation : en déposant une goutte de benzine sur une surface portant une pellicule d'huile, on aperçoit sur le fond de la cuve de porcelaine la ligne brillante L limitant la surface huilée (fig. 4) ; l'huile forme alors une couche monomoléculaire H dans la région extérieure au bourrelet. La goutte de benzine se projette en G ; elle est elle-même entourée d'un deuxième bourrelet analogue : la région comprise entre G et H est la région d'étalement de la benzine. Les molécules de ce corps, en s'étalant sur l'eau, chassent les molécules d'huile ; la benzine ne dissout pas l'huile dans ces conditions.

§ 3. *Action des impuretés superficielles sur le roulement des gouttes.* — Les couches monomoléculaires peuvent se manifester par d'autres phénomènes que ceux décrits précédemment. Signalons, par exemple, leur action sur le roulement des gouttelettes d'eau à la surface de l'eau.

On sait que ces phénomènes de roulement ont été étudiés avec beaucoup de soin par Gossart⁽¹⁾ ; cet auteur n'a cependant jamais réussi à obtenir régulièrement le roulement des gouttes d'eau sur l'eau, ni des gouttes de solutions aqueuses sur ces mêmes solutions. L'expérience nous a montré que pour obtenir le roulement de ces liquides, il suffit de réaliser une surface exempte d'impuretés : le roulement devient impossible lorsque la surface sous-jacente porte une couche monomoléculaire de substances étrangères⁽²⁾.

(¹) EM. GOSSART, Caléfaction et capillarité, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 7^e série, t. IV, mars 1895.

(²) Pourvu que cette couche abaisse notablement la tension superficielle à partir du moment où elle est formée (voir § 1, *Remarque*) ; dans le cas d'une pellicule de pétrole, le roulement est peu affecté par la présence de la couche.

CHAPITRE II

APPLICATIONS

Le procédé que nous avons décrit au chapitre précédent (procédé de l'anneau, ch. I^{er}, § 1) permet de reconnaître que certaines substances gazeuses (vapeurs), liquides, solides et colloïdales sont susceptibles de donner sur l'eau des couches minces; à côté de ces substances, nous en rencontrerons d'autres qui ne sont pas capables de donner par elles-mêmes de telles pellicules, mais qui cependant en donnent généralement à cause des impuretés qu'elles renferment.

§ 1. *Vapeurs*. — Il est facile de déposer une vapeur sur l'eau; il suffit de recouvrir une cuvette photographique par une plaque de verre enduite (sur sa face proche de la surface de l'eau) d'un liquide volatil: éther sulfurique, essence de térébenthine, etc. En retirant rapidement, après une exposition d'une durée suffisante, la plaque de verre, on constate que la surface porte une couche de molécules qui subsiste plus ou moins longtemps, suivant la nature de la vapeur employée, soit que cette vapeur disparaisse par dissolution ou par évaporation. La vapeur d'éther disparaît presque instantanément de la surface, la vapeur d'essence de térébenthine disparaît moins vite.

§ 2. *Liquides*. — A. — Les liquides susceptibles de s'étendre sur l'eau se comportent de deux manières distinctes: les uns disparaissent de la surface au bout d'un temps plus ou moins long, les autres subsistent intégralement.

Les liquides de la première catégorie sont de beaucoup les plus nombreux; citons, par exemple, la benzine, le toluène, le xylène, l'éther ordinaire, l'essence de pétrole, l'essence de térébenthine, etc., etc.

Les liquides de la seconde catégorie sont surtout constitués par les huiles (trioléine, acide oléique).

B. — En dehors des substances liquides proprement dites

(c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure à la température ordinaire), certains liquides en surfusion forment facilement des couches minces sur l'eau à température ordinaire ⁽¹⁾. On citera par exemple la trilaurine (fondant à 44°), la tribenzoïne (fondant à 75°), le salol (fondant à 43°), la benzophénone (fondant à 48°); si l'eau est à une température un peu plus élevée (30° par exemple), on étalera de la même façon la trymyristine (fondant à 53°), etc.

Une manière simple d'opérer est de chauffer, par passage d'un courant électrique, un fil de platine recourbé avec lequel on touche une parcelle du corps solide : cette parcelle fond en une petite gouttelette qu'on dépose sur l'eau soit à la température de fusion, soit à une température inférieure en laissant refroidir le fil, l'eau étant à la température ordinaire. En réalité, on dépose généralement par ce procédé une masse de matière très supérieure à celle qui fournirait une couche monomoléculaire ; lorsqu'on souffle ensuite sur la surface, on constate qu'elle est complètement saturée. On aperçoit d'ailleurs très bien la formation d'une ligne brillante à l'instant du dépôt, ligne brillante qui progresse très rapidement depuis le point touché jusqu'aux bords de la cuve (Ch. I^{er}, § 2. A.).

Que la goutte soit à la température de fusion ou à une température inférieure, le point important à retenir est que cette goutte s'étend sur de l'eau ayant une température très inférieure à la température de fusion.

La partie de la substance surfondue, ou simplement fondue, en excès se solidifie généralement au bout d'un temps assez court, souvent même pendant la durée de l'extension, et laisse des fragments solides flottant sur l'eau.

§ 3. *Solides*. — On constate, toujours par le même procédé

⁽¹⁾ Cette extension des liquides en surfusion est un phénomène assez inattendu, sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

d'investigation, que les solides peuvent s'étendre soit spontanément, soit par l'intermédiaire de liquides volatils dans lesquels on les dissout.

A. — Quelques solides volatils ou légèrement solubles s'étendent spontanément sur l'eau : tels sont le camphre, l'acide benzoïque, l'acide laurique, la vanilline, etc. Les fragments de ces corps ont généralement sur l'eau des mouvements d'agitation dont l'origine est due à des variations locales de tension superficielle, par suite de l'extension d'une couche superficielle sur l'eau. Les pellicules de ces corps disparaissent rapidement, dès qu'on ne sature pas par des fragments solides en excès.

B. — Certains solides ne s'étendent sur l'eau, à température ordinaire, que par l'intermédiaire d'un solvant volatil tel que la benzine ; nous citerons : la paraffine, l'acide palmitique, l'acide stéarique, la trimyristine, la tripalmitine, la tristéarine, le palmitate de cétyle, l'alcool cétyle, etc., qui forment facilement des couches monomoléculaires à la température ordinaire.

§ 4. *Substances colloïdales.* — Pour les substances suivantes, les apparences obtenues sont encore les mêmes, bien qu'il ne s'agisse plus de couches monomoléculaires. La gomme gutte, lavée à l'éther et émulsionnée dans l'eau, donne, par dépôt d'une goutte de cette émulsion sur une surface d'eau pure, une couche superficielle facilement observable.

Une émulsion de cyclamine donne aussi une couche visible.

De même, les matières sébacées, déposées sur l'eau en trempant les doigts dans ce liquide, donnent une couche superficielle, qui, examinée à l'ultra-microscope, laisse voir une couche de substances colloïdales.

La fumée de tabac, insufflée à la surface d'eau propre, donne également une pellicule superficielle.

§ 5. *Poussières.* — Les poussières de l'air salissent pareillement les surfaces. Lorsqu'on abandonne à l'air du laboratoire de l'eau parfaitement propre, on constate, au bout de

quelques heures, que la surface commence à se recouvrir d'une couche, qui est généralement complètement formée au bout de 24 heures.

Le même phénomène se produit bien plus rapidement si l'on insuffle sur la surface l'air comprimé provenant des canalisations de la ville. Lorsqu'on envoie un jet d'air normalement à la surface de l'eau, on ne tarde pas à voir se former le bourrelet circulaire, d'abord de grand rayon, puis de rayon de plus en plus petit au fur et à mesure que la surface se sature.

On peut d'ailleurs facilement arrêter les matières grasses qui sont en suspension dans l'air des canalisations : il suffit de faire passer cet air dans un tube à boules contenant du coton. Dans ces conditions, on peut souffler sur la surface de l'eau pendant plusieurs heures sans que cette surface soit notablement salie.

C'est le procédé que nous emploierons pour examiner l'état de propreté des surfaces. Nous ferons arriver, sous faible pression, de l'air comprimé (nettoyé comme il vient d'être dit) sur la surface à étudier ; lorsqu'il sera utile de la garantir contre les poussières de l'air, dans les expériences de longue durée, nous mettrons la cuve sous cloche, en faisant passer le tube à boules par une douille centrale.

§ 6. *Matières salines.* — Une matière saline quelconque, prise dans le flacon qui la contient ordinairement et dissoute dans l'eau pure donne presque toujours une pellicule superficielle, malgré les précautions de propreté prises. Cette pellicule est due probablement à des traces de matières grasses incorporées aux sels, car on ne l'observe pas lorsqu'on dissout dans l'eau les mêmes sels préalablement fondus. Cette couche de matière étrangère a une importance considérable sur la valeur des tensions superficielles des solutions salines et son existence a certainement été une source importante d'erreurs dans la détermination de cette grandeur. Voici ce qu'on observe, par exemple, avec le carbonate de soude,

Avec ce sel de soude cristallisé, nous avons obtenu une surface immédiatement saturée, impossible à nettoyer ; avec le carbonate de soude neutre calciné et pulvérisé (pur, Poulenc), puis lavé à plusieurs reprises, on a pu réaliser une solution pour laquelle l'anneau brillant, formé par le soufflage, n'a commencé à apparaître qu'au bout de quelques minutes seulement après transvasement de la solution dans la cuvette photographique. Le rayon de l'anneau a diminué progressivement et finalement la surface s'est montrée saturée au bout de 8 minutes.

Nous avons recherché ensuite si le carbonate de soude fondu non pulvérisé donnerait de meilleurs résultats, l'opération du broyage pouvant introduire de la graisse. Le produit dont nous nous sommes servi était du carbonate de soude fondu et grossièrement concassé ; les fragments ont été lavés à trois reprises successives avec de l'eau propre et le résidu seul a été employé pour faire la solution. Le résultat a été tout à fait concluant. La solution ayant été abandonnée sous la cloche à douille (dont l'air avait été débarrassé de poussières par aspiration à travers du coton), on a constaté qu'au bout de 4 heures, il n'y avait encore pas trace d'anneau brillant ; au bout de 18 heures, la surface était encore presque propre ; enfin, au bout de 40 heures, elle était saturée. La même opération a été effectuée sur une solution identique abandonnée sans protection spéciale : la saturation a été obtenue au bout de 3 heures ; on voit, par cet exemple, l'influence des poussières de l'air.

Des phénomènes analogues ont été rencontrés sur les autres matières salines.

Examinons maintenant comment ces phénomènes se manifestent dans les mesures de tension superficielle. Nous citerons à ce propos les passages suivants extraits de la thèse de doctorat de M. Sentis, relatifs à la tension superficielle des solutions salines :

« Je dois, en commençant, signaler un phénomène qui

« m'a si longtemps arrêté que j'ai été sur le point de renoncer
« à ces expériences. Quand j'opérais avec une solution saline,
« la goutte ne semblait plus pouvoir trouver de position
« d'équilibre » (1).

Il ajoute :

« En pointant le ménisque dans le tube capillaire alors
« que, la goutte une fois formée, il paraissait arrêté, on pou-
« vait constater qu'en réalité il continuait à descendre très
« lentement. En procédant aux mesures 1 minute, 5 minutes,
« 15 minutes, 1 heure après la formation de la goutte, on
« trouvait des résultats de plus en plus petits et il est sou-
« vent arrivé que, tandis que les mesures faites à bref délai
« donnaient des valeurs de la tension superficielle plus fortes
« que celle de l'eau à la même température, on trouvait, en
« attendant un temps suffisant, des valeurs notablement plus
« faibles que pour l'eau » (2).

Les variations constatées par M. Sentis s'expliquent parfaitement par la formation progressive des pellicules qui se produisent à la surface et dont nous avons pu suivre l'évolution avec la plus grande facilité.

On voit que, pour obtenir des mesures correctes de la tension superficielle des solutions salines, il faut n'employer que des sels calcinés et s'assurer par l'examen de la surface que la matière est exempte d'impuretés. Une autre manière d'éliminer les pellicules superficielles consisterait à renouveler constamment la surface des solutions ; on pourrait par exemple employer la méthode des rides superficielles de Lord Rayleigh, en faisant constamment déborder la solution.

§ 7. *Substances non extensibles sur l'eau.* — L'observation superficielle montre enfin quelles sont les substances

(1) La goutte dont parle M. Sentis est celle qu'il fait former à l'extrémité d'un tube capillaire dans la méthode qu'il a imaginée.

(2) H. SENTIS, *Tension superficielle de l'eau et des solutions salines*, Thèse de doctorat, 1897, p. 50.

incapables de former une couche mince continue. Si l'on dépose sur l'eau une goutte de solution de certaines substances comme le soufre, le bétol ($C^{17}H^{12}O^3$), etc., dans la benzine, on voit se former des traînées blanchâtres superficielles qui pourraient faire croire à la présence d'une couche superficielle. Il n'en est rien : si l'on souffle sur l'eau, ces traînées sont emportées par le souffle et le phénomène de l'anneau n'apparaît pas.

Les nuages superficiels sont formés par des gouttelettes microscopiques de soufre, de bétol en surfusion à la température ordinaire (1).

§ 8. — Une question qu'il est assez intéressant de se poser et qui peut être aisément résolue par l'examen des surfaces est celle-ci : existe-t-il des corps rigoureusement insolubles dans l'eau et rigoureusement non volatils ? On peut répondre affirmativement que ces corps existent en petit nombre. C'est parmi eux que nous choisirons ceux qui, ayant une température de fusion comprise entre 0^0 et 100^0 , fourniront un curieux exemple de transformation moléculaire directement accessible à nos moyens d'investigation. Ces transformations seront étudiées dans la deuxième partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du phénomène suivant : la température fait subir dans certains cas, aux couches minces formées à la surface de l'eau par des

(1) Il est assez remarquable que la matière libérée d'une solution apparaisse à l'état liquide lorsque la température de l'expérience est telle que cette matière puisse exister en surfusion. Outre les corps cités plus haut, nous pouvons encore indiquer le salol, la benzophénone, l'azobenzène. Toutes ces substances, mises en solution dans la benzine apparaissent, après évaporation rapide du solvant, à l'état de fines gouttelettes sur un couvre-objet de microscope.

substances solides fondant entre 0° et 100° , des variations importantes de la surface que recouvrent leurs molécules. Avant d'analyser ce phénomène ⁽¹⁾, nous commencerons par indiquer le mode opératoire employé.

CHAPITRE PREMIER

MODE OPÉRATOIRE

§ 1. *Description.* — Le dispositif mis en œuvre est des plus simples. Une cuvette photographique de porcelaine ACDE (fig. 5) de dimensions 30×40 repose sur un évier

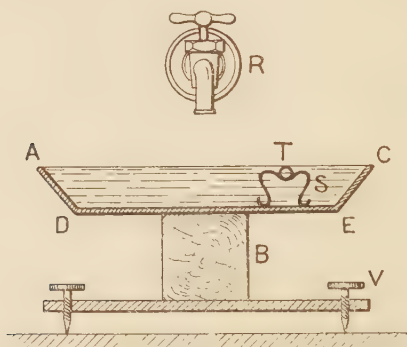


Fig. 5.

par l'intermédiaire d'un billot de bois B parallélépipédique, monté sur vis calantes V, amenant la cuvette à une petite distance au-dessous d'un robinet R d'eau de source. Ce robinet servira ordinairement à l'alimentation en eau froide.

La cuvette est de dimensions telles qu'elle dépasse largement le support de bois de sorte que l'eau, en débordant de la cuve s'écoule verticalement à partir de D et de E dans

(1) Voir plus loin chap. II et suivants.

l'évier, sans longer le support. Cette précaution est prise pour interrompre la surface libre de l'eau qui, pour une cuve directement placée sur l'évier, comprendrait aussi bien la surface de la cuve que la surface de l'évier. Sans cette précaution, les traces de matières étrangères, provenant d'expériences antérieures pourraient remonter de l'évier jusque dans la cuve, en s'étendant sur une surface ininterrompue.

A l'intérieur de la cuve, reposant sur un support formé par une carcasse en fil de cuivre S, se trouve un thermomètre T placé sous la surface libre et très près de cette surface.

Sur le côté du dispositif est installée une lampe électrique qui sert à l'examen de la surface par le procédé décrit antérieurement (1^{re} partie, chap. I).

Dans le cas des expériences faites sur l'eau distillée, on a utilisé une autre cuve de moindre capacité, faite de tôle emailée et mesurant 1 cm. de hauteur, sur 60 cm. de longueur et 25 cm. de largeur.

§ 2. *Nettoyage de la cuve.* — Avant de procéder au remplissage de la cuve et aux mesures, on doit nettoyer cette cuve, les supports, les thermomètres, de façon qu'il ne reste aucune parcelle grasse ou étrangère sur ces objets; on utilise à cet effet l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾, l'eau, puis l'alcool et l'eau. Le nettoyage doit être soigneusement fait, surtout quand on doit opérer à température élevée, car alors les moindres traces d'impuretés laissées sur la cuve, souvent inextensibles à froid, se répandent immédiatement sur la surface.

§ 3. *Nettoyage de la surface.* — Chaque fois qu'on passe d'une mesure à la suivante, il est utile de changer l'eau; mais on doit procéder, auparavant, au nettoyage de l'ancienne

(1) L'acide chlorhydrique est employé pour dissoudre les incrustations de carbonate déposées par l'eau de source bouillante, lors d'opérations antérieures, sur la cuve et sur le thermomètre.

surface afin d'éliminer la couche de l'opération précédente. A cet effet, on se sert d'une bande de papier écolier un peu plus large que la cuve, haute de 10 cm. environ ; cette bande, tenue verticalement par ses deux bouts, est enfoncée verticalement de quelques millimètres dans l'eau, à l'extrémité de la cuve et contre le bord postérieur. Les deux bouts de la bande de papier sont coudés à angle droit vers l'observateur et appliqués à l'aide des deux pouces de chaque main contre les bords de gauche et de droite ; on fait avancer progressivement cette bande parallèlement à elle-même d'un bout à l'autre de la cuve, en ayant soin de ne laisser s'établir aucune communication superficielle entre les surfaces situées de part et d'autre de la barrière de papier. Lorsque la bande s'approche du bord antérieur, on l'incline légèrement en arrière et on l'enfonce plus profondément jusqu'à ce qu'elle touche ce bord, malgré les deux cornes saillantes de gauche et de droite. A ce moment, on soulève la feuille de papier en même temps qu'on l'incline de plus en plus afin de ne pas lui laisser perdre le contact avec le bord de la cuve et on verse à l'extérieur l'eau accumulée sur cette feuille, en s'en servant comme d'une cuiller. Toutes les impuretés de la surface sont ainsi jetées à l'évier. En recommençant plusieurs fois cette opération, il ne reste plus que peu de chose des matières superficielles, dont les dernières traces seront définitivement éliminées, lors du remplissage de la cuvette, avec de l'eau propre coulant par-dessus bord.

§ 4. *Remplissage d'eau nouvelle.* — Il ne reste plus qu'à jeter l'eau ancienne et à la remplacer par de l'eau propre. A cet effet, on siphonne cette eau à l'aide d'un siphon spécial parfaitement nettoyé (fig. 6, sans jamais toucher la cuve avec les mains.

Pour remplir la cuve d'eau nouvelle, on se sert de deux capsules en tôle émaillée de 5 litres de capacité chacune, munies de deux poignées, garnies l'une et l'autre d'eau portée à l'ébullition sur des fourneaux à gaz. Le contenu des capsules

est versé dans la cuvette photographique. Comme la quantité d'eau versée est très supérieure à la contenance de cette cuvette, l'eau déborde abondamment, ce qui achève d'entraîner les impuretés superficielles provenant d'une opération antérieure. On réalise ensuite la température désirée en faisant couler de l'eau froide du robinet d'une manière assez violente pour qu'il se produise un brassage énergique produisant une température uniforme du fluide. On achève de rendre le mélange homogène en remuant à l'aide d'un agitateur de verre bien nettoyé. Nous avons pu vérifier que cette façon de procéder donne un brassage suffisant, car deux thermomètres situés à deux endroits différents de la cuve donnent au bout de quelques instants sensiblement les mêmes indications.

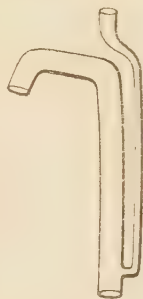


Fig. 6

Il est inutile d'ajouter que les capsules doivent être dans un état de propreté tel qu'il ne se forme pas de couche superficielle appréciable pendant tout le temps que met l'eau à s'échauffer et à bouillir. Par mesure de précaution, on laisse écouler la surface de cette eau avant de la verser dans la cuvette photographique.

Essuyage des bords. — Lorsque la cuvette est pleine d'eau jusqu'aux bords à la température désirée, il convient d'essuyer ces bords avec du papier joseph jusqu'à ce qu'ils soient rigoureusement secs ; cette opération a pour but de limiter la surface liquide à la surface de la cuvette. Si l'on négligeait de prendre cette précaution, on obtiendrait des résultats très irréguliers, tenant à ce que la substance déposée se répand sur une surface mal définie et variable d'une expérience à la suivante.

Eau distillée. — Lorsqu'on emploie de l'eau distillée au lieu d'eau de source, les opérations s'effectuent de la même manière.

Nous avons trouvé que les résultats obtenus avec l'eau distillée diffèrent généralement peu — sauf pour certaines substances — de ceux obtenus avec l'eau de source; en revanche, comme il est beaucoup plus facile de réaliser des surfaces propres avec l'eau de source, qu'on peut utiliser en quantité illimitée, nous avons le plus souvent employé cette dernière. Néanmoins nous nous sommes servi d'eau distillée quand les substances étudiées sont par exemple des acides, parce qu'il se forme des pellicules constituées vraisemblablement par des sels calcaires des acides employés. Lorsqu'on étend l'acide palmitique, il se forme sur l'eau de source un composé qui n'est plus de l'acide palmitique ⁽¹⁾.

Jusqu'ici, on a admis qu'après chaque mesure, on procédait aux nettoyages indiqués et au changement de l'eau. Plus rarement, on a conservé la même surface, couverte par la même couche, portée successivement à des températures décroissantes et croissantes. Dans ce cas, on a placé la cuvette de porcelaine dans une autre cuve en tôle pouvant être remplie soit de neige, soit d'eau portée à diverses températures. Dans les expériences de longue durée, la cuvette de porcelaine a toujours été recouverte d'une grande vitre bien nettoyée, qu'on retirait au moment de faire les mesures.

§ 5. *Mesure des températures.* — La température à mesurer est celle de la surface : or, la température lue est celle fournie par un thermomètre placé dans l'eau, au voisinage de cette surface. Afin d'établir une correspondance entre les lectures faites et la température réelle de la surface, on a déposé sur celle-ci diverses substances en très petits fragments dont la température de fusion était connue et on a examiné pour quelle température lue sur le thermomètre de la cuve ces substances, ajoutées successivement sur la surface

(1) La substance obtenue par rassemblement de la couche superficielle (voir deuxième partie, chapitre III) ne fournit plus une substance fondant à 60° comme la substance initiale.

pendant son refroidissement progressif et spontané, cessaient de fondre. La différence entre les températures lues et les températures vraies s'est montrée généralement petite et l'erreur à craindre en confondant ces deux températures ne paraît pas devoir dépasser 2 ou 3° à 50°.

On a d'ailleurs cherché, au cours de certaines mesures, à protéger la surface libre de l'eau contre le rayonnement au moyen d'un dispositif de chauffage électrique, surmontant la surface libre et permettant de réaliser une température extérieure voisine de la température de l'eau. Dans quelques expériences même, ne nécessitant pas une température supérieure à 30°, on a porté tout le local contenant le dispositif expérimental à cette température ; les résultats trouvés dans ces conditions ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus sans ces précautions.

§ 6. *Préparation des solutions.*— Les solutions employées ont été, suivant les cas, des solutions titrées ou non ; les premières ont servi à effectuer des mesures absolues de diamètre moléculaire, les secondes à des mesures relatives de surfaces monomoléculaires en fonction de la température.

Dans le cas des solutions titrées, on a utilisé soit des solutions relativement concentrées déposées à l'aide d'un compte-gouttes : dans ce cas, un petit nombre de gouttes suffit à former la couche monomoléculaire ; soit une solution plus étendue déposée à l'aide d'une petite pipette : dans ce cas, on laisse écouler le volume liquide contenu entre deux traits de repère gravés sur la pipette. Cette dernière manière de procéder nous a paru plus sûre, ayant quelquefois observé des irrégularités attribuables à ce que toutes les gouttes n'avaient peut-être pas rigoureusement le même volume. Ajoutons que les pipettes doivent être lavées à chaque prélèvement de solution avec cette solution elle-même, afin d'éviter tout changement dans le titre, par suite de l'évaporation du solvant qui humectait la pipette à la précédente opération.

Les solutions titrées ont toujours été obtenues par deux opérations successives. Afin de ne pas effectuer de pesées sur de trop petites quantités de matière ni d'employer de trop grandes quantités de solvant, nous avons commencé par préparer une solution-mère relativement concentrée, dont une fraction seulement a été étendue pour constituer la solution définitive.

Soit μ la masse de la substance qui a été dissoute dans un certain volume de solvant (solution initiale); pour plus de commodité, nous exprimerons tous les volumes liquides en fonction du volume versé, à chaque mesure, de la solution finale : goutte ou volume de la pipette suivant les cas. Soit donc N le volume de la solution-mère.

Prélevons n pipettes (ou gouttes) de cette solution pour constituer la solution définitive en y ajoutant un volume de solvant exprimé par n' . La masse μ' de la substance contenue dans la nouvelle solution est

$$\mu' = \mu \frac{n}{N} \quad (1)$$

et le volume total dans lequel elle est dissoute est $n + n'$.

Lorsqu'on étend une pipette (ou une goutte) de cette solution sur l'eau, on étend donc une masse de substance

$$\frac{\mu'}{n + n'};$$

cette masse occupe une certaine surface rectangulaire sur la cuve $S = al$, a désignant la largeur de cette cuve et l la longueur mesurée. On a donc

$$\varepsilon \delta al = \frac{\mu'}{n + n'}$$

ε étant l'épaisseur de la couche, δ sa masse spécifique.

Remplaçons dans cette expression μ' par sa valeur (1); nous trouvons

$$\varepsilon \delta = \frac{\mu}{N \left(1 + \frac{n'}{n} \right) al} \quad (2)$$

Application numérique. — Prenons par exemple le cas de la trilaaurine dissoute dans du toluène. La préparation de la solution titrée se fait au moyen de pesées; une expérience préliminaire a montré que la pipette utilisée dans le cas présent contenait 0 gr. 465 de toluène.

Les opérations s'effectuent dans l'ordre suivant :

Pesée du flacon vide . . .	125 gr. 658
Flacon vide + trilaaurine. .	125 gr. 802
D'où, pour masse de trilaaurine $\mu =$	0 gr. 144

Après avoir ajouté du toluène dans ce flacon, on trouve

Flacon + trilaaurine + toluène .	158 gr. 474
----------------------------------	-------------

On a donc, pour la masse du toluène ajouté, 32 gr. 672 et, pour le volume N de ce toluène

$$N = \frac{32,672}{0,465} = 70,26 \text{ (pipettes).}$$

Solution définitive. — On utilise un nouveau flacon qu'on remplit partiellement de toluène et dans lequel on ajoute ensuite n pipettes de la solution-mère. On trouve

Pesée du flacon vide. . .	90 gr. 228
Flacon vide + toluène . .	109 gr. 423
D'où, pour la masse de toluène versé	19 gr. 195

Le volume n' de ce toluène est

$$n' = \frac{19,195}{0,465} = 41,27 \text{ (pipettes).}$$

On prélève maintenant une fraction de la solution-mère pour l'ajouter au toluène précédemment pesé; on trouve
Flacon + Toluène + fraction de la solution initiale, 110 gr. 807.

On a donc prélevé de la solution initiale 1 gr. 384 contenant en solvant pur 1 gr. 378 de toluène; le volume correspondant est

$$n = \frac{1,378}{0,465} = 2,963 \text{ (pipettes),}$$

en admettant que le volume de la solution soit le même que le volume du solvant.

Remplaçons N , n , n' et μ par leurs valeurs respectives dans la formule (2) et a par 36 cm. 2, valeur moyenne de la largeur de la cuve, on a :

$$\varepsilon d = \frac{0,144}{70,26 \left(1 + \frac{41,27}{2,963} \right) 36,2 \, l} = \frac{37,9}{l} \cdot 10^{-7} \quad (3).$$

Remarque. — Les flacons dans lesquels se font les pesées doivent être hermétiquement fermés, à cause de la volatilité du solvant. On a trouvé que l'étanchéité est réalisée par l'emploi des bouchons de verre rodé parfaitement séchés par essuyage au papier joseph. Ce genre de fermeture a aussi l'avantage de ne pas introduire de matières étrangères comme le feraient des bouchons de liège.

Lorsqu'on effectue un prélèvement quelconque sur un flacon, celui-ci ne doit être ouvert que pendant un temps aussi court que possible.

§ 7. *Mesures.* 1° *Mesures absolues.* — On dépose sur la surface d'eau pure soit un certain nombre de gouttes versées au compte-gouttes, soit, le plus souvent, le contenu d'une petite pipette. La solution déposée s'étale sur l'eau ; puis, le solvant s'évaporant abandonne sur l'eau la substance à étudier. Pour mesurer, à la température de l'expérience, la surface occupée par cette substance supposée en couche monomoléculaire, on commence par chasser, au moyen du souffle, toutes les molécules de la partie antérieure de la cuve ⁽¹⁾. On applique alors, sur l'endroit exempt de molécules, une bande de papier ou une bande de mica pour former la barrière mobile destinée à limiter la surface ; cette barrière doit être maintenue parfaitement appliquée contre les bords à l'aide de chacune des mains. On souffle alors de façon à produire

(1) On suppose, bien entendu, que la quantité de substance étendue sur l'eau y occupe une surface inférieure à celle de la cuve.

l'anneau circulaire au-delà de la barrière et on maintient doucement le souffle pendant tout le temps que cet anneau met à se refermer sous l'action de la bande de papier qu'on avance. Dès que l'anneau est très petit, on s'arrête de souffler pour examiner s'il se referme spontanément en donnant un éclair de lumière (cas d'une surface presque saturée) sur le fond de la cuve, ou si cet anneau se referme en s'évanouissant (cas d'une couche monomoléculaire), ou enfin si cet anneau s'évanouit avant de se refermer. Dans le premier cas, la surface délimitée aurait été trop petite ; dans le dernier elle eût été trop grande. Mais, le fait de souffler pendant qu'on referme l'ouverture pratiquée sur la surface permet de voir constamment la dimension de l'anneau et d'éviter qu'on n'arrête la progression de la barrière trop tôt ; on risque donc seulement de mesurer une surface trop petite. Si elle était reconnue telle, parce que l'anneau se referme sans s'évanouir, il suffirait de reculer un peu la barrière et de recommencer l'épreuve par le souffle. Les tâtonnements sont généralement très courts et doivent d'ailleurs l'être, sans quoi le papier pourrait abandonner des quantités de matière appréciables sur l'eau, surtout à température élevée. Mais, avec un peu d'habitude, on arrive à peu près du premier coup à limiter la surface convenable ⁽¹⁾.

Reprenons, à titre d'exemple, le cas de la trilaurine. Les mesures donnent, à température ordinaire, une longueur de 40 cm. 7 sur la cuve ⁽²⁾. Cette valeur doit être corrigée des

(1) Nous verrons, à la fin du prochain chapitre (§ 7) que certaines couches minces présentent, à côté de la surface monomoléculaire, caractérisée, comme il a été dit, par le fait que l'anneau se referme en s'évanouissant au moment où son rayon devient nul, une seconde surface (surface saturée), plus petite que la première, paraissant jouer un rôle également important, et caractérisée comme étant la plus grande surface pour laquelle il devient impossible d'ouvrir un tel anneau.

(2) Les mesures de longueur se font à l'aide d'une règle plate de 50 centimètres de longueur posée sur les bords antérieur et

impuretés existant dans le toluène (sans trilaaurine) : on trouve une longueur $l' = 1 \text{ cm. } 1$; la véritable longueur est donc $l = 39 \text{ cm. } 6$.

Portons cette valeur de l dans la formule (3), il vient :

$$\varepsilon d = \frac{37,9 \cdot 10^{-7}}{39,6} = 0,95 \cdot 10^{-7}.$$

Si nous prenons $\delta = 0,94$ pour masse spécifique de la trilaaurine, il vient

$$\varepsilon = \frac{0,95}{0,94} 10^{-7} \text{ centimètres}$$

ou

$$\varepsilon = 1 \text{ m}^2, 01.$$

2° *Mesures relatives.* — Les mesures les plus nombreuses ont été faites avec des solutions de titre inconnu. Ces solutions ont servi, en général, à étudier l'action de la température sur une masse constante de substance. La manière d'opérer est la même que précédemment, mais il faut, en outre, lire la température dès que la détermination de la longueur occupée par la couche a été faite. Dans la grande majorité des cas, chaque expérience ne comporte qu'une seule détermination ; après chaque mesure, la cuve est nettoyée et remplie d'eau propre à nouvelle température. Lorsqu'on a exécuté un nombre suffisant de mesures, on porte en abscisses les températures et en ordonnées les longueurs correspondantes lues. On trouvera les résultats de semblables déterminations au prochain chapitre.

Exceptionnellement, on a opéré, comme il a été dit précédemment, à l'aide de la même masse de substance (v. § 4), déposée sur la surface et portée successivement à des températures variables. Dans ce cas, la surface couverte a été éva-

postérieur de la cuve. Comme la bande de papier n'est généralement pas poussée parallèlement à ces bords, on effectue deux mesures, l'une à gauche, l'autre à droite, et on prend leur moyenne.

luée grossièrement en estimant, à vue, le diamètre de l'anneau limitant la couche monomoléculaire.

§ 8. *Emploi de divers solvants.* — Il y a lieu de se demander si les phénomènes étudiés dépendent de la nature du solvant employé. D'après les résultats obtenus avec divers solvants, il semble que le solvant n'intervienne pas, mais joue peut-être un rôle dans le cas des substances solides ⁽¹⁾. Nous avons employé comme solvants la benzine, le toluène, l'éther de pétrole, l'éther ordinaire. Il semble que, dans le cas des corps solides, il soit préférable d'utiliser les solvants les moins volatils, l'effet d'un solvant très volatil comme l'éther étant de libérer les molécules du corps avant que son extension sur la surface de l'eau soit complètement achevée. Dans le cas des liquides, la volatilité plus ou moins grande du solvant n'a pas d'inconvénient, car l'extension se produira spontanément, même si le solvant a disparu avant que cette extension ne soit complète; mais, dans le cas des solides, l'extension ne se produit généralement pas spontanément et la surface obtenue doit alors être trop faible. Pour ces raisons, nous avons surtout employé les solutions faites avec toluène. En tous cas, nous indiquerons dans le prochain chapitre, en même temps que les résultats, le solvant utilisé.

§ 9. *Emploi de divers supports.* — On peut se demander si le résultat des mesures dépend du support sur lequel s'effectue l'extension de la substance. Nous devons dire de suite que les seules mesures réalisées l'ont été presque seulement sur l'eau, bien que des tentatives aient été faites avec d'autres supports.

Les seuls supports sur lesquels l'extension spontanée puisse être obtenue sont des liquides à grande tension superficielle :

(¹) M. Guyot trouve également que la diminution de l'effet Volta, due aux pellicules superficielles, est sensiblement la même dans l'emploi des corps purs ou des mêmes corps provenant d'une solution dans le benzène ou le toluène (voir plus loin chapitre IV).

ces liquides sont très peu nombreux et, en dehors de l'eau et des solutions aqueuses, il n'y a guère que le mercure qui soit commode à utiliser. De fait, l'extension des substances expérimentées par nous sur l'eau s'obtient également bien sur le mercure ⁽¹⁾. Malheureusement, nous avons échoué jusqu'à présent lorsqu'il a fallu passer de l'observation qualitative à des mesures quantitatives de surface couverte par les molécules.

L'extension spontanée peut encore être obtenue dans la surface de séparation de deux liquides tels que l'eau et le pétrole, le mercure et l'eau. M. Devaux a bien voulu me communiquer par lettre (mai 1914) les résultats suivants concernant l'extension de l'huile sur la surface eau-mercure : « En
« employant très peu d'huile, on n'obtient qu'un petit cercle
« qui est rendu visible par dépôt préalable de talc submergé
« sous l'eau. Néanmoins, cette lame possède de très fins glo-
« bules visibles à la loupe. On n'atteint donc pas la véri-
« table extension maxima, parce que certainement la surface
« du mercure au contact de l'eau est plus ou moins
« altérée. »

En dehors des expériences faites sur l'eau, les seules ayant permis des mesures ont été réalisées sur les solutions aqueuses : par exemple, eau sucrée de forte concentration (300 grammes de sucre par litre). On verra au prochain chapitre que les résultats paraissent être les mêmes que sur l'eau ordinaire. Naturellement, les mesures sont moins faciles que sur l'eau en raison de la difficulté d'obtenir des surfaces initialement exemptes d'impuretés.

(1) Voir, pour les lames d'huile sur le mercure, DEVAUX, *Revue générale des sciences*, février 1913.

CHAPITRE II

RÉSULTAT DES MESURES

§ 1. Il nous reste à indiquer les corps sur lesquels ont porté les recherches, ainsi que le but et les résultats de ces recherches.

On peut réaliser des couches minces sur l'eau avec un certain nombre de corps solides tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'alcool cétyle, la trilaurine, la trimyristine, la tripalmitine, la tristéarine, la tribenzoïne, le palmitate de cétyle, etc. Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible, pour ces substances dont la température de fusion est comprise entre 0° et 100°, d'observer, lors de leur fusion, une modification moléculaire directement perceptible, telle qu'une variation dans la grandeur de la surface qu'elles recouvrent. L'expérience a montré une action très nette et très importante de la température pour certaines de ces substances qui sont :

	Corps	Formule chimique	Masse mol.	Temp. de fusion
Acides	Acide myristique	$C^{14} H^{28} O^2$	212	53°
	Acide palmitique	$C^{16} H^{32} O^2$	256	62°
	Acide stéarique	$C^{18} H^{36} O^2$	284	69°
Alcool	Alcool cétyle	$C^{16} H^{34} O$	242	50°
Ethers sels	Trilaurine	$C^{39} H^{74} O^6$	638	44°
	Trimyristine	$C^{45} H^{86} O^6$	722	53°
	Tripalmitine	$C^{51} H^{98} O^6$	806	60°
	Tristéarine	$C^{57} H^{110} O^6$	890	71°

On n'a, au contraire, observé aucune modification avec la

tribenzoïne	$C^{24} H^{20} O^6$	404	75°
-------------	---------------------	-----	-----

Rappelons enfin que M. A. Marcelin ⁽¹⁾ n'a trouvé aucune

(1) Cf. *Historique*, § 3.

influence de la température sur l'oléine qui fond à 14°, en faisant varier la température de 0° à 50°.

Nous commencerons l'examen de ces diverses substances par les éthers-sels.

§ 2. *Ethers-sels.* — *Trilaurine.* 1° *Mesures absolues.* — On a vu (précédent chap. § 6) que l'épaisseur de la couche monomoléculaire ε est fournie par la relation

$$\varepsilon \delta = \frac{k}{l}$$

k étant une constante pour une solution déterminée et une cuve de largeur donnée, δ la masse spécifique de la substance, l la longueur qu'elle occupe sur cette cuve.

Le tableau suivant donne les valeurs trouvées pour $\varepsilon \delta$ à la température ordinaire (voisine de 14°) pour huit solutions titrées différentes dont sept effectuées dans le toluène et une dans l'éther.

$\varepsilon \delta$	Solvant
—	—
0,93	Toluène
0,86	Ether
1,08	Toluène
0,87	id.
0,95	id.
0,94	id.
1,01	id.
1,00	id.
0,90	id.

La valeur moyenne 0,95 fournit pour l'épaisseur ε des molécules supposées cubiques

$$\varepsilon = \frac{0,95}{0,94} = 1 \text{ m}\mu, 01.$$

Comparons cette valeur à celle que fournit la relation

$$\varepsilon = 0,11 \sqrt[3]{\frac{M}{\delta}} \text{ (m}\mu\text{)},$$

on trouve

$$\varepsilon = 0,11 \sqrt[3]{\frac{638}{0,94}} = 0m\mu,96.$$

L'accord de ces résultats nous autorise à penser que la trilaaurine forme à température ordinaire une couche monomoléculaire.

2^o Mesures relatives. — Les variations de surface avec la température sont beaucoup plus intéressantes à étudier avec les termes suivants de la série : trimyristine, palmitine et stéarine. Pour la trilaaurine, la surface ne commence à varier notablement qu'à basse température, un peu au-dessus de 0°. Elle diminue constamment avec la température, mais, la transformation n'étant pas terminée à 0°, il sera plus intéressant d'en faire l'étude à propos des termes suivants.

Trimyristine. — *1^o Mesures absolues.* — Suivant qu'on effectue la mesure de la surface couverte d'une couche de trimyristine à température ordinaire ou à température supérieure à 32°, on trouve des résultats nettement différents. A température supérieure à 32°, on obtient :

$$\varepsilon d = 1,14 \text{ (solution dans le toluène)}$$

$$\varepsilon d = 1,15 \text{ (solution dans l'éther de pétrole)}$$

d'où

$$\varepsilon = 1m\mu,20 \text{ (toluène)}$$

$$\varepsilon = 1m\mu,21 \text{ (éther de pétrole).}$$

A température ordinaire, la valeur de ε aurait été voisine de

$$1m\mu,9.$$

Si l'on calcule la valeur de ε à partir de la relation

$$\varepsilon = 0,11 \sqrt[3]{\frac{722}{0,95}},$$

on trouve

$$\varepsilon = 1m\mu,00.$$

La valeur obtenue à température supérieure à 32° s'accorde donc mieux avec la valeur calculée que celle obtenue à température ordinaire. La première de ces valeurs corres-

pond à la valeur trouvée à la température ordinaire pour la trilaurine.

2° *Mesures relatives.* — Les résultats ci-dessous ont été calculés, à partir des longueurs l réellement mesurées sur la cuve, de façon à représenter conventionnellement par $S = 10$ la surface monomoléculaire formée à température supérieure à 32° ; d'une manière générale, on adoptera arbitrairement la valeur 10 pour surface des couches minces des divers corps qui seront étudiés, cette surface correspondant à la température pour laquelle une même masse du corps étendu forme la surface maxima.

EXPÉRIENCE I (toluène)
(septembre 1913)

T	S
—	—
16°7	6,2
17°2	6,1
17°4	6,2
19°4	6,3
19°9	6,5
24°	8,2
26°	9,0
34°	10,0
37°	10,3
50°	9,6

EXPÉRIENCE II (toluène)
(février 1914)

T	S
—	—
12°5	6,3
16°7	6,2
18°	6,5
18°3	6,5
19°	6,5
20°3	6,6
21°2	6,9
21°7	6,5
22°2	7,2
23°	7,2
23°6	7,4
25°4	9,3
25°5	9,2
32°	10,2

La courbe (fig. 7) montre que la surface croît de 6,1 à 10 quand la température passe de 18° à 31° , le rapport des surfaces à chaud et à froid étant :

$$\rho = \frac{100}{61} = 1,64.$$

Indiquons, à titre d'exemple, les valeurs de ρ obtenues

pour des couches déposées à l'aide du toluène, dans six expériences différentes :

1,61 1,59 1,61 1,65 1,67 1,72

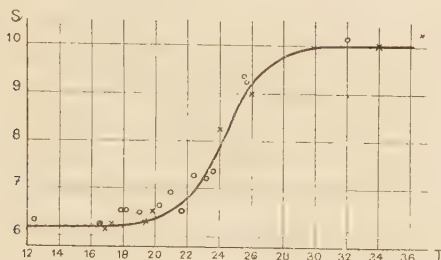


Fig. 7 (1).

Les résultats paraissent analogues, lorsqu'on emploie d'autres solvants que le toluène : par exemple le pentane. La courbe de transformation moléculaire a la même allure, l'évolution s'effectuant sensiblement dans les mêmes intervalles de température. Le rapport ρ a été trouvé égal à 1,62.

Toutefois, dans le cas de l'éther ordinaire, le rapport ρ a été trouvé supérieur à 2, quoique l'éther employé fut très pur (2) ; ce résultat pourrait peut-être s'expliquer par une disparition trop rapide du solvant très volatil avant que la substance n'ait été intégralement étendue. On verra au chapitre III que la trimyristine, incomplètement étendue à température ordinaire, n'est pas douée d'extension spontanée et devrait couvrir, par conséquent, une surface trop petite. A la température où le corps s'étendrait spontanément, les résultats paraissent corrects, car nous avons trouvé, pour

(1) Les points relatifs à l'expérience I sont figurés par des croix, ceux relatifs à l'expérience II par des ronds. La courbe a été tracée en s'aidant de toutes les déterminations effectuées sur la trimyristine (150 environ).

(2) Il avait été préparé par M. J. Carvallo, en vue de l'étude de la conductibilité électrique de l'éther pur.

épaisseur de la couche monomoléculaire formée à partir d'une solution de trilaurine dans l'éther, une valeur convenable.

Quoi qu'il en soit, nous devons accueillir avec prudence les résultats fournis par les solutions et vérifier d'abord que les phénomènes restent les mêmes en l'absence de tout solvant.

Nous nous sommes donc adressé à la trimyristine fondue, dont une très faible trace a été déposée sur l'eau à une température voisine de 60° , de façon à réaliser une couche monomoléculaire occupant sensiblement toute la cuve. En laissant la température s'abaisser de 60° jusqu'à la température ordinaire, on n'observe aucun phénomène particulier à la température de 53° (température de fusion de la substance), tandis qu'à 28° on soupçonne déjà une surface légèrement plus petite; cette surface diminue progressivement et, à 17° , on trouve que le rapport des surfaces est devenu $\rho = 1,34$. Ce rapport est notablement plus petit que 1,6, mais, si l'on songe que l'expérience a duré plus d'une heure et demie, il est naturel de penser que cette valeur doit être trop faible, malgré les précautions prises pour éloigner les impuretés accidentelles.

Après avoir obtenu la diminution de la surface par refroidissement, on retrouve une surface plus grande par élévation de la température jusqu'à 30° ; par refroidissement, la surface diminue à nouveau. Le rapport de la surface initiale (expérience à 60°) à la dernière n'est plus alors que 1,22 à cause de l'apport continu d'impuretés pendant la durée des expériences.

Rôle du support. — Nous avons montré la difficulté des mesures sur d'autres supports que l'eau (précédent chapitre, § 9); néanmoins, nous avons pu opérer, à différentes températures, sur un sirop sucré (300 gr. de sucre par litre). Les résultats suivants, qui concernent encore la trimyristine,

sont inscrits parallèlement à ceux qu'on obtient sur l'eau pure :

T	S'	S
—	(eau distillée sucrée)	(eau pure)
—	—	—
35°	9,9	10
28°	9,5	9,8
23°	8,2	7,2
21°5	7,6	6,7
16°5	5,6	6,1

La concordance peut être considérée comme suffisante, eu égard aux complications dues à la viscosité de la surface et aux impuretés.

Tripalmitine. — 1° *Mesures absolues.* — L'épaisseur des couches de tripalmitine à l'état d'extension maxima et aux températures supérieures à 50° est d'environ 1 m μ , 3. Nous avons trouvé les valeurs moyennes suivantes, résultant chacune d'un certain nombre de déterminations :

$$\begin{aligned}\varepsilon\delta &= 1 \text{ m}\mu, 16 \text{ (benzine)} \\ \varepsilon\delta &= 1 \text{ m}\mu, 23 \text{ (benzine)} \\ \varepsilon\delta &= 1 \text{ m}\mu, 22 \text{ (benzine)} \\ \varepsilon\delta &= 1 \text{ m}\mu, 16 \text{ (toluène)}\end{aligned}$$

ce qui conduit à la valeur $\varepsilon\delta = 1 \text{ m}\mu, 18$;

d'où $\varepsilon = 1 \text{ m}\mu, 32$. La valeur de ε calculée conduit à 1 m μ 06.

2° *Mesures relatives.* — Lorsque la température varie, la surface couverte par une couche de tripalmitine à l'état d'extension maxima subit des variations analogues à celles qu'on a rencontrées dans le cas de la trimyristine : les températures de transformation sont seulement déplacées dans le sens des températures croissantes. Citons à titre d'exemple, l'expérience suivante (août 1913) :

T	S (solvant : benzine)
23°	6,1
25°	6,0
25°5	6,1
27°	6,1
31°	6,3
33°	6,5
35°	6,3
36°	6,6
37°	6,5
37°5	6,8
38°5	6,7
39°	7,5
40°	7,1
41°	8,6
42°	8,4
43°	9,8
44°5	9,4
46°5	10,1
49°	9,4
49°	10,1
52°	9,4
54°	10,0
56°5	9,9

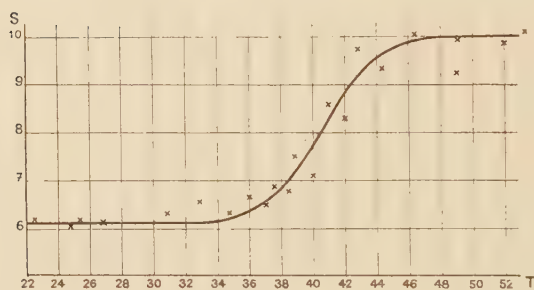


Fig. 8.

La transformation s'effectue, comme on voit figure 8, entre les températures de 34° et 48°.

La valeur moyenne du rapport ρ est comprise entre 1,5 et 1,6. Dans l'exemple cité, ce rapport est égal à 1,64.

Tristéarine. — La tristéarine donne des phénomènes analogues entre 43° et 58°. Citons, à titre d'exemple, les résultats suivants (v. fig. 9).

T	S (solvant : benzine)
70°	9,5
63°5	10,0
63°	10,3
58°5	{ 10,1 10,0
54°5	9,4
54°	10,0
51°5	8,2
49°	{ 7,5 7,7
46°5	6,8
46°	6,5
44°	6,2
43°5	6,6
42°	6,2
41°	6,6
39°5	{ 6,1 6,1
38°5	6,7
37°5	6,0
37°	6,2
36°5	6,5
35°5	6,4
21°5	{ 6,6 6,4 6,3

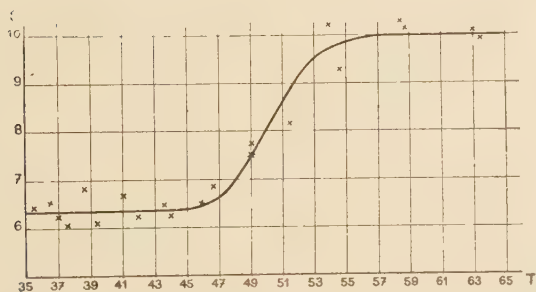


Fig. 9.

La valeur moyenne du rapport ρ est 1,58.

Autres éthers.— Tous les éthers-sels ne donnent pas nécessairement les mêmes phénomènes que ci-dessus entre 0° et 100°. La tribenzoïne, solide fondant à 75°, ne donne de variation de surface qu'à haute température, mais cette variation, qui est une diminution et non une augmentation, tient à l'entraînement de la substance par la vapeur d'eau ou à une légère solubilité.

Les éthers liquides, comme la trioléine, ne donnent, non plus, aucune variation appréciable.

§ 3. *Alcools.* — Les couches monomoléculaires de corps possédant des fonctions chimiques différentes de la fonction éther-sel, les fonctions alcool ou acide par exemple, donnent lieu à des variations d'étendue, avec la température, analogues à celles étudiées plus haut, ce qui implique une certaine généralité aux phénomènes décrits.

Les résultats obtenus avec l'alcool cétyle (1) sont les suivants :

T	S
—	—
20°	5,7
25°	5,6
28°	6,0
29°5	6,3
31°	6,0
35°5	6,9
36°5	6,7
37°	7,4
37°5	{ 7,5
	{ 7,8
40°5	8,0
	{ 8,4
41°	{ 8,6
	{ 8,6
	{ 9,1

(1) L'alcool cétyle, ainsi que plusieurs des substances étudiées dans ce travail, nous ont été obligeamment offertes par M. Arnault; elles ont été préparées ou purifiées dans son laboratoire.

$\overline{T}$	$\overline{S}$
44°	9,5
45°	{ 9,5
	{ 9,6
45°5	{ 9,6
	{ 9,7
	{ 9,8
46°	{ 9,4
	{ 9,5
49°	10,5
50°	{ 10,1
	{ 10,4
51°	10,2
52°	{ 9,5
	{ 10,0
53°	9,8
55°	9,7

La substance est légèrement volatile vers 50°.

La figure 10 représente la marche du phénomène.

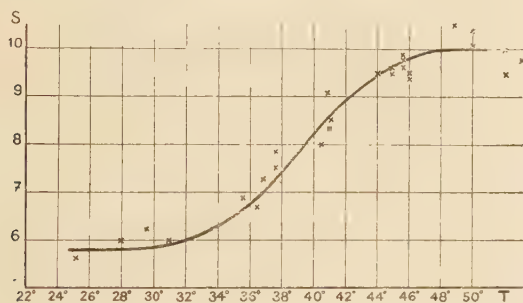


Fig. 10.

§ 4. *Acides*. — Les acides gras, tels que les acides myristique, palmitique, stéarique, donnent lieu à des phénomènes analogues à ceux décrits plus haut, pour les éthers et les alcools ; pour l'acide myristique, l'observation doit être faite à basse température (inférieure à 10°). Pour tous, elle doit être effectuée sur l'eau distillée et non sur l'eau de source, les sels

dissous dans celle-ci donnant naissance à des actions chimiques avec les acides gras. D'une manière générale, on obtient avec les acides gras des valeurs très variables pour la surface monomoléculaire, à cause, probablement, de la formation de sels de ces acides. Il suffit, par exemple, de traces d'ammoniaque en suspension dans l'air pour faire tomber à moitié, souvent même au quart ou au dixième, la valeur de la surface réalisée sur l'eau distillée. Par exemple, la longueur d'une couche monomoléculaire tombe de 50 cm. à 22 cm., par le seul fait de déboucher pendant un instant un flacon d'ammoniaque à quelque distance de la cuve. Si l'on prolonge l'action de l'alcali en approchant de la surface un tampon de coton imbibé de solution ammoniacale, la couche superficielle disparaît à peu près entièrement, probablement à cause de la solubilité du sel formé.

Le choix de l'eau distillée paraît avoir aussi une grande importance : c'est ainsi que les couches minces des acides formées sur de l'eau, distillée dans un alambic en verre, sont notablement plus petites que sur l'eau distillée dans un alambic de cuivre. L'eau, conservée quelque temps dans les flacons de verre, agit de la même façon, pour donner lieu à une surface trop petite et il est possible que les cuves de porcelaine, surtout à chaud, aient une action également fâcheuse.

On comprendra, dès lors, qu'il soit assez difficile de donner des valeurs un peu précises concernant la mesure de ces surfaces. Il ne semble cependant pas douteux que les acides ne subissent des transformations analogues à celles des corps déjà décrits ; en particulier, la transformation de l'acide palmitique paraît devoir être représentée par une courbe voisine de celle de la trimyristine, en grandeur et position.

Voici d'ailleurs les résultats obtenus sur de l'eau distillée dans un alambic en cuivre et légèrement acidulée par de l'acide sulfurique.

T	S
34 ⁰	10,2
33 ⁰ 5	9,8
31 ⁰ 7	10,1
30 ⁰	10,0
29 ⁰ 7	10,0
29 ⁰ 2	10,4
29 ⁰ 1	10,2
28 ⁰	9,5
27 ⁰ 8	9,4
27 ⁰ 3	9,4
26 ⁰ 5	9,2
26 ⁰ 3	8,3
26 ⁰ 1	8,4
26 ⁰ 0	7,7
25 ⁰ 9	8,3
25 ⁰ 8	7,9
25 ⁰ 7	7,0
25 ⁰ 0	8,2
24 ⁰ 7	7,1
24 ⁰ 2	7,0
23 ⁰ 9	6,8
21 ⁰ 5	6,8
21 ⁰ 4	6,4
18 ⁰ 1	6,3
17 ⁰ 6	5,9
	5,9
17 ⁰ 0	5,6
	5,8
	5,9
16 ⁰ 6	5,9
13 ⁰ 3	5,9

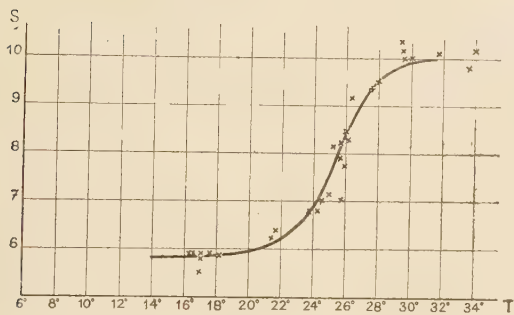


Fig. 11.

§ 5. *Conclusions.* — Nous venons de décrire un phénomène qui paraît devoir comporter, pour les diverses catégories de corps, une seule et même interprétation. Pour l'un de ces corps, l'alcool cétylique, la transformation commence à se manifester à une température voisine de celle de la fusion (début de la transformation : température de 46° - 47° ; température de fusion 49°). Pour les autres corps comprenant les glycérides et les acides correspondants, la transformation a lieu à température très notablement inférieure à la température de fusion.

Ainsi, pour les deux catégories de corps, on n'observe jamais cette transformation à une température supérieure à la température de fusion de ces corps.

Du fait qu'une coïncidence assez remarquable existe pour l'un des corps, peut-on considérer, d'une manière générale, la transformation comme une manifestation de la fusion dans les couches monomoléculaires ?

Examinons les choses de plus près dans le cas des glycérides ; nous constatons que ces corps présentent tous, à l'état liquide, le phénomène de la surfusion ; tous peuvent être amenés liquides à une température voisine de celle pour laquelle commence la transformation en couche monomoléculaire : ainsi, de très petites gouttelettes de trimyristine peuvent être amenées à l'état liquide à la température de 32° , température où commence le phénomène (voir fig. 7) ; nous sommes donc conduits à penser qu'il s'agit, ici aussi, du passage de l'état solide à l'état liquide ; seulement, cet état liquide, stable en couche monomoléculaire, correspondrait à l'état liquide surfondu, état instable généralement dans la matière à trois dimensions. D'après cette conception, pour tous les corps possédant la propriété de rester surfondus, la courbe étudiée devrait se rencontrer à des températures inférieures ou au plus égales à la plus basse température où ces corps peuvent être obtenus surfondus. De fait, l'expérience confirme absolument cette manière de voir : en parti-

culier, la tribenzoïne, fusible à 75° , est encore liquide ⁽¹⁾ dans un mélange de glace et sel : or, on n'a pas rencontré, pour cette substance, de courbe de transformation au-dessus de 0° .

On voit que cette conception aurait comme conséquence d'assigner une limite à la surfusion, toutes les fois que la courbe de transformation a pu être mise en évidence.

Si l'explication précédente paraît bonne, en apparence, les faits sont, en réalité, beaucoup moins simples que nous ne l'avons supposé. Les glycérides jouissent en effet de l'extraordinaire propriété de fondre deux fois. Après avoir étudié sommairement ce phénomène, nous avons constaté qu'il avait été signalé par divers auteurs ⁽²⁾.

Mettons dans un tube en verre extra-mince de très petits fragments d'une glycéride, de la trimyristine par exemple. Les traces de cette substance se collent à la paroi intérieure du tube et fondent instantanément, dès que la température réalisée est convenable. Pour commencer, portons le corps à une température qui peut être notablement supérieure à la température de fusion, par exemple à 100° pendant 10 secondes. Refroidissons ensuite brusquement la substance, en plongeant le tube dans un bain à basse température, par exemple à 12° pendant 20 secondes : les fines gouttelettes, adhérentes aux parois, se solidifient en donnant naissance à une nouvelle variété cristalline de trimyristine, que nous désignerons par β , pour la distinguer de la trimyristine initiale, ou trimyristine α . La variété β est caractérisée par une température de fusion inférieure à 53° ; cette température est assez difficile à déterminer, car l'action de la chaleur sur le corps

(1) A basse température, la tribenzoïne devient vitreuse.

(2) Voir par exemple : J. LEWKOWITSCH, les Corps gras, conférences faites devant la Société chimique de France, 3 avril 1909 ; S. BARTOLI, *Gazette chimique italienne*, 24, II, 168 ; SCHEIJ, *Recueil des travaux des Pays-Bas*, 18, 169 et la littérature indiquée dans ce recueil, etc.

provoque en même temps sa transformation en trimyristine α . Pour fixer les idées, portons à 40° la trimyristine β obtenue à 12° ; nous constatons que le corps fond et reste fondu pendant une quarantaine de secondes; il se solidifie ensuite spontanément et, pour le fondre une deuxième fois, il faut élever sa température jusqu'à 53° . Nous avons porté en abscisses les températures du bain de réchauffement, en ordonnées

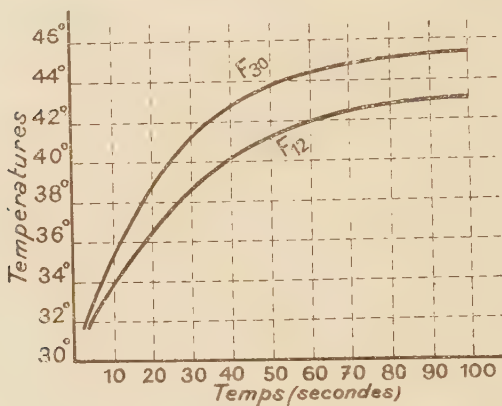


Fig. 12.

les durées exprimées en secondes, pendant lesquelles la substance β , obtenue en trempant la trimyristine fondue à 12° pendant 20 secondes, peut rester fondue (courbe F_{12}). Nous avons de même tracé la courbe F_{30} , en trempant à 30° au lieu de 12° la trimyristine fondue et en portant ensuite le solide obtenu à diverses températures. On constate que ces deux courbes tendent, au temps zéro, vers un point commun, correspondant à la température de 31° environ. A cette dernière température, la variété β passe spontanément sans fondre à la variété α . On peut donc admettre que la température 31° est, ou la température de fusion de la variété β , ou une limite supérieure de cette température. Les courbes tracées figure 12 rendent compte de l'allure générale du phénomène; elles

indiquent les valeurs moyennes des durées de fusion dans les diverses conditions et ont été obtenues à l'aide de nombreuses déterminations; il ne faudrait pas les considérer comme rigoureusement établies, car une même parcelle de trimyristine, traitée plusieurs fois de suite de la *même manière* ne reste pas fondue pendant un temps rigoureusement constant dans les diverses expériences, pas plus que toutes les parcelles du tube ne se solidifient en même temps au cours d'une même expérience. Les divers points des courbes ont été déterminés par les *moyennes* des valeurs d'un grand nombre d'expériences; les courbes expriment seulement, comme nous le disons plus haut, l'allure générale du phénomène. Nous retiendrons que la température de 31° coïncide avec la température pour laquelle commence la transformation en couche monomoléculaire.

Si l'on considère chaque glycéride comme existant sous deux formes, une forme commune α , fondant à la plus haute des deux températures de fusion, et une forme β instable, nous verrons (chap. III) que c'est la forme β qui se rencontre seulement dans les couches monomoléculaires et le phénomène observé paraît être le phénomène de fusion de la variété β ⁽¹⁾.

Ainsi donc, pour l'alcool cétylique aussi bien que pour les glycérides, il n'est pas absurde d'admettre qu'il s'agit du phénomène de fusion.

En revanche, dans le cas des acides, qui présentent peu de surfusion et dont la transformation commence à une température fort éloignée de la température de fusion, l'explication ne peut plus être la même. Nous discuterons ce cas au chapitre III.

§ 6. *Hypothèses diverses.* — On a vu que le rapport ρ des surfaces couvertes par une même masse de matière avant et après transformation est souvent voisin de 1,6. Une manière

(1) L'étude complète n'a porté que sur la trimyristine.

d'expliquer l'existence d'un tel rapport consiste à considérer la transformation comme caractérisant le passage d'une espèce de molécules à une autre associations moléculaires : cette conception conduirait à écrire :

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}} = 1,6$$

d'où

$$\frac{M_1}{M_2} = 4 \text{ (environ).}$$

Dans cette hypothèse, quatre molécules s'associeraient à basse température pour donner naissance à une seule molécule.

On sait que les exemples d'association et de dissociation sont nombreux en physique.

Or, dans certains cas, celui des glycérides en particulier, cette hypothèse de modifications moléculaires est possible; rappelons en effet que la constante K de la loi de Ramsay et Schields

$$-\frac{\Delta A \left(\frac{M}{\delta}\right)^{\frac{2}{3}}}{\Delta t} = K \quad (1)$$

sensiblement égale à 2,1 pour les corps normaux (molécules superficielles du liquide non associées) atteint 5 ou 6 pour les glycérides et est une fonction de la température⁽²⁾. Les molécules superficielles de ces corps fondus subissent donc probablement des changements d'association. Les phénomènes de double fusion signalés s'expliquent vraisemblablement aussi par la possibilité de transformations moléculaires, de sorte qu'il n'est pas absurde de supposer que les phénomènes présentés par les couches monomoléculaires peuvent aussi être dus à des transformations moléculaires.

(1) A tension superficielle du corps liquide, M masse moléculaire, δ masse spécifique, t température.

(2) Voir par exemple, W. E. S. TURNER, *Molecular Association*, 1915, p. 61.

Quoi qu'il en soit, on observe une diminution considérable de la surface couverte par les molécules, lors de la transformation observée pendant le refroidissement; peut-on en rendre compte? Deux hypothèses principales se présentent à l'esprit : soit l'hypothèse d'une association moléculaire comme nous venons de le dire, soit celle d'une orientation moléculaire. Dans cette dernière conception, les molécules orientées à un instant quelconque de toutes les manières possibles, doivent évidemment occuper une surface plus grande que ne le feraient ces mêmes molécules orientées toutes de la même manière. Or, l'état liquide peut correspondre vraisemblablement à des rotations moléculaires dans la couche mince, tandis que l'état solide peut correspondre à une certaine fixité des molécules et à une orientation ordonnée particulière. Cette conception expliquerait donc aussi la variation de surface observée.

Cependant, rien n'empêcherait aussi d'admettre qu'une association moléculaire entraîne en même temps, comme conséquence, une orientation moléculaire, c'est-à-dire qu'une association moléculaire puisse entraîner indirectement un changement d'état d'après la deuxième conception.

Etant donné le peu de renseignements actuellement réunis sur ce sujet, nous nous trouvons embarrassés pour adopter une hypothèse plutôt qu'une autre.

Nous montrerons, dans les chapitres suivants, d'autres procédés d'investigation de l'état physique des couches monomoléculaires.

§ 7. *Existence d'une deuxième surface moléculaire importante.* — Nous avons reconnu l'existence d'une surface bien déterminée S_1 , dont l'étendue varie considérablement en fonction de la température. En dehors de cette surface, il paraît en exister une deuxième S_2 , *indépendante* de la température (¹). Considérons en effet une couche monomoléculaire

(¹) Tout au moins *dans l'intervalle des températures comprenant la transformation.*

laire de trimyristine, occupant par exemple, à température supérieure à 30° , sur une cuve rectangulaire une longueur l . Cette surface S_1 est, on le sait, réalisée lorsqu'un anneau, obtenu en soufflant doucement sur la surface, se referme en s'évanouissant; cette valeur S_1 coïncide d'ailleurs avec celle qu'on définirait à l'aide de la poudre de talc.

Si, au lieu de souffler doucement, on souffle d'une manière plus intense sur la même surface, on réalise un anneau dont le diamètre croît avec l'intensité du souffle, en même temps que diminue la surface restante couverte par les molécules. Y a-t-il une limite à l'accroissement de l'anneau, c'est-à-dire une limite S_2 à la surface restante; ou bien encore, peut-on trouver une limite bien déterminée S_2 , obtenue par déplacement convenable de la barrière mobile de papier, telle qu'il devienne impossible de produire l'anneau? Cette limite paraît effectivement exister, comme l'indiquent les résultats suivants, concernant la trimyristine; dans la première colonne figure la température de l'expérience, dans la deuxième la longueur l de la couche monomoléculaire à cette température, dans la troisième la longueur λ à laquelle on réduit la longueur l , lorsqu'il devient impossible de souffler l'anneau :

Température	l (1)	λ
$11^{\circ}5$	33 cm. [6,0]	33 cm.
$21^{\circ}3$	34,5 [6,3]	32,9
23°	37,8 [6,8]	33,5
$23^{\circ}7$	45,0 [8,1]	34,2
25°	48,2 [8,7]	33,4
25°	48,2 [8,7]	33,2
$27^{\circ}5$	54,4 [9,8]	33,4
29°	54,5 [9,8]	33,5
29°	55,5 [10,0]	33,9
31°	57,5 [10,3]	33,2
$31^{\circ}5$	54,4 [9,8]	28,5
34°	56,0 [10,2]	33,4

(1) On a fait figurer entre [], les valeurs de l ramenées à la même échelle que plus haut.

On voit que, malgré les variations considérables de l , λ varie fort peu et est sensiblement égal à la valeur de l obtenue pour la trimyristine à la température ordinaire. Le rapport ρ des surfaces couvertes à chaud et à froid par cette substance est donné par le rapport de l (à 30°) à λ :

$$\rho = \frac{l}{\lambda} = \frac{56}{33,4} = 1,67.$$

Ainsi, il semble qu'on puisse faire occuper aux molécules, provenant d'une masse déterminée de trimyristine et étendues sur l'eau, une surface minima S_2 , quelle que soit la valeur initiale S_1 de la surface occupée par ces molécules. Cette règle ne paraît pas limitée au cas de la trimyristine; nous l'avons constatée sur d'autres corps, en particulier sur l'alcool cétylique et sur l'acide palmitique.

Si cette règle se montrait générale, elle permettrait de discerner immédiatement, à la température de l'expérience, à quelle branche de la courbe de transformation se rapporte l'état de la couche mince et elle permettrait, par conséquent, de savoir immédiatement, pour une substance encore non étudiée, si la transformation moléculaire doit être recherchée dans le domaine des températures plus élevées ou plus basses.

Par exemple, l'expérience montre qu'à la température ordinaire, la surface monomoléculaire de trioléine n'est pas saturée; l'anneau qu'on obtient en soufflant un peu fort a un grand diamètre. On devra donc rechercher la transformation moléculaire de la trioléine à une température inférieure à la température ordinaire.

Dans ces expériences, l'intensité du souffle, tout en étant grande, ne doit pas devenir suffisante pour détruire la surface et faire jaillir le liquide hors de la cuve.

CHAPITRE III

ÉTAT PHYSIQUE DES COUCHES MINCES. MATIÈRE DE RASSEMBLEMENT
DE CES COUCHES

Nous examinerons successivement : 1^o s'il est possible de distinguer un état physique dans les couches minces ; 2^o quel est l'état physique des couches de rassemblement.

§ 1. — Certaines substances en couche mince présentent incontestablement un état physique, telle la trimyristine qui, à la température ordinaire, se présente comme un solide. Limitons en effet une couche monomoléculaire de trimyristine, à la température de 16°, au moyen d'une bande de papier, saupoudrons-la d'une légère couche de talc, puis retirons la bande de papier. La surface est alors séparée en deux parties, visiblement différentes, grâce à la poudre de talc. On constate, au bout de dix minutes, que la ligne de démarcation, entre la surface recouverte de talc et l'autre, subsiste encore intacte ; les molécules de trimyristine ne tendent donc pas à diffuser sur toute la surface, comme elles le feraient à 30°, mais restent agglomérées dans leur surface initiale. L'expérience réussit, bien entendu, de la même façon, sans poudre de talc et il est facile d'instituer des expériences simples pour montrer que la matière subsiste suivant ses anciens contours, tant qu'aucune cause perturbatrice ne survient.

Mais on peut aller plus loin et montrer que la couche obtenue précédemment peut être brisée en fragments, à la manière d'un solide. Pour cela, reprenons l'expérience précédente de la couche de trimyristine saupoudrée de poudre de talc. Après avoir retiré la bande de papier, produisons un léger courant d'air avec la main, au-dessus de la surface et au voisinage de l'ancienne barrière : nous voyons immédiatement la poudre de talc se séparer en flots de différentes dimensions, rendant

ainsi manifeste la fragmentation de la couche sous-jacente (v. fig. 13).

Bien entendu, la poudre de talc seule, non supportée par une couche moléculaire sous-jacente, ne donne pas lieu à cette fragmentation,

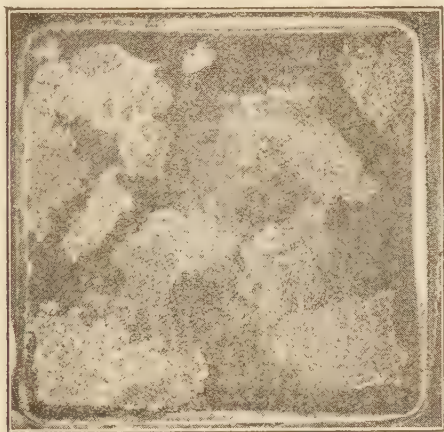


Fig. 13

On doit, en conséquence, considérer la trimyristine en couche mince, à 16°, comme formée vraisemblablement par un cristal ou un assemblage de cristaux à deux dimensions. Il serait extrêmement intéressant d'examiner les propriétés optiques de cette surface; nous espérons pouvoir le faire ultérieurement. Actuellement, cette expérience de fragmentation de la couche, possible seulement à la température ordinaire, nous suffit pour établir l'existence d'un état physique dans les couches minces: en particulier, d'un état solide pour la trimyristine à la température ordinaire et d'un autre état à 30°. L'examen des couches de rassemblement achèvera de nous renseigner sur l'état de la matière à 30°.

Une question se pose maintenant. La matière solide, obtenue à froid, a-t-elle été agglomérée dans cet état par pression

de la barrière de papier sur la couche ou bien l'agglomération de la substance est-elle spontanée à la température ordinaire et préexiste-t-elle à toute limitation par une bande de papier ? Pour répondre à cette question, remplaçons la barrière de papier, utilisée jusqu'ici à la détermination des surfaces, par une barrière discontinue, formée d'une sorte de brosse⁽¹⁾, ayant une longueur égale à la largeur de la cuve (fig. 14). Servons-nous de cette brosse pour essayer de limiter



Fig. 14.

une surface de trimyristine à la température ordinaire, comme nous ferions à l'aide d'une bande de papier ; avec une brosse formée de huit rangées d'épingles et des intervalles de 4 mm. environ entre elles, on trouve qu'à 14°5 on délimite parfaitement une surface monomoléculaire dont la longueur est, par exemple, de 31 cm. 3, en comptant cette longueur d'un des bords de la cuve jusqu'à la première rangée des épingles de la brosse, ou de 33 cm. 9, en comptant la longueur depuis le même bord jusqu'à la dernière rangée

(1) Cette brosse est constituée par quelques centaines d'épingles en quinconce, dont la pointe a été enfoncée dans une planchette en bois. Avant chaque expérience, les épingles de cette brosse sont portées au rouge dans la flamme d'un bec Bunsen, afin de détruire les traces de graisse qui pourraient les souiller.

d'épingles. Une seconde mesure, effectuée cette fois sur la même masse de substance avec une bande de papier, à la manière ordinaire, a fourni une valeur de 33 cm. 6.

Le bon accord de ces valeurs montre suffisamment qu'il faut considérer la matière comme susceptible de s'agglomérer spontanément en îlots de grande dimension, lors de l'abandon des molécules par le solvant (benzine ou toluène) et met en évidence *l'attraction* qui s'exerce entre molécules de trimyristine à cette température.

Contrairement à ce qui précède, la même brosse ne retient plus aucun îlot de trimyristine à 30°; il en est d'ailleurs déjà de même à 25°. Au-dessous de cette température, il semble y avoir un entraînement partiel de matière par la brosse, entraînement d'autant plus grand que la température est plus basse; il devient total à la température ordinaire.

Puisque la présence d'îlots préexistants a été reconnue expérimentalement, on doit rechercher, dans la faculté de réunion de ces îlots et dans leur plasticité (nécessaire à la formation d'une couche continue) une explication à l'obtention de cristaux à deux dimensions, tels que ceux dont on a constaté l'existence plus haut.

On peut, par une expérience directe, montrer la plasticité des couches solides. Dans une cuve rectangulaire MMNN, formons à température ordinaire une couche monomoléculaire de trimyristine, limitée en AA par une bande de papier (fig. 15) et présentant la forme d'un rectangle AAMM, dans lequel on a supprimé une partie circulaire C. Cette disposition a été réalisée, en plaçant un cristalliseur C dans le milieu de la cuve rectangulaire. Retirons maintenant la bande de papier AA, puis soufflons perpendiculairement à MM, de façon à chasser la couche vers l'extrémité NN de la cuve. Introduisons enfin une nouvelle barrière BB pour limiter la surface (fig. 16); nous réalisons ainsi une couche rectangulaire BBNN dans laquelle a été de nouveau supprimée la par-

tie circulaire C. Mais, pour passer d'une forme (fig. 15) à la suivante (fig. 16), la matière superficielle a dû subir un laminage entre les bords de la cuve et les bords du cristalliseur et, par conséquent, changer entièrement de forme. L'expérience montre que la longueur BN reste néanmoins sensiblement égale à la longueur AM; elle est seulement légèrement plus petite que AM.

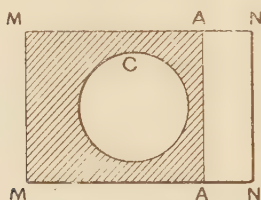


Fig. 15.

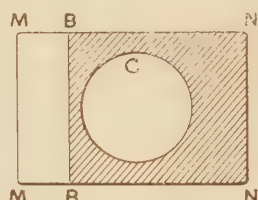


Fig. 16.

Les couches monomoléculaires solides se distinguent encore des couches liquides par d'autres propriétés. Si, dans une couche sensiblement monomoléculaire de trimyristine, à température ordinaire, nous soufflons doucement pour faire apparaître l'anneau formant la frontière entre l'eau pure et le reste de la surface, nous constatons que cet anneau n'est pas absolument circulaire et présente en outre de petites sinuosités; avec l'huile, avec la tricapryline, avec la trilaurine, l'anneau est au contraire sensiblement circulaire et dépourvu de sinuosités lorsqu'on souffle très doucement.

Une autre expérience simple donne encore des indications sur l'état d'une surface : si l'on diminue la surface couverte par une couche monomoléculaire de trimyristine à température ordinaire, de telle sorte qu'une goutte de benzine ou de toluène déposée ensuite sur cette surface ne s'y étale pas, mais forme un disque circulaire de quelques millimètres de diamètre, on constate que si l'on diminue davantage la surface, le diamètre du disque diminue aussi, mais que la goutte, en se rétractant, ne reste pas circulaire, comme elle le ferait au

contraire dans le cas d'une couche provenant d'un liquide (huile).

Si, à ce moment, on élargit un peu la surface, on constate que l'étalement du disque de benzine ne donne pas, avec la trimyristine, le même phénomène dans toutes les directions : la goutte de benzine s'infiltre dans les fissures de la pellicule déchirée au moment de l'agrandissement de la surface (fig. 17). La même apparence se produit avec les autres pellicules solides, par exemple celle de tristéarine, tandis que le disque de benzine reste sensiblement circulaire avec les couches de corps nettement liquides comme l'huile.



Fig. 17.

§ 2. — Un caractère important des couches liquides paraît être la *mobilité*. Une couche monomoléculaire de trioléine est parfaitement mobile : des grains de talc répandus sur une telle surface se meuvent très facilement sous l'action du souffle. Au contraire, les grains de talc répandus sur une surface couverte de trimyristine à la température ordinaire paraissent figés : la surface est immobile.

On peut considérer deux catégories de couches superficielles : les unes se comportent comme celles de trioléine ; ce sont celles de trilaurine, de tribenzoïne, des acides myristique, palmitique ou stéarique (sur eau distillée non alcaline) à température ordinaire, ou encore de trimyristine en couche monomoléculaire, à température supérieure à 30°.

Les autres se comportent comme celles de trimyristine à température ordinaire : ce sont celles de tripalmitine, de tristéarine, d'alcool cétyle à température ordinaire, de trimyristine à 30°, comprimée jusqu'à lui faire occuper la surface S_2 (voir ch. II, § 7).

Si nous considérons l'immobilité des surfaces comme un caractère de solidité, nous devons admettre que la couche de trimyristine est solide à la température ordinaire ou encore lorsqu'elle occupe la surface S_2 à 30^0 , tandis qu'elle est liquide, à cette dernière température, en couche monomoléculaire.

Il y a lieu de remarquer que, pour les acides myristique, palmitique, stéarique, en couche monomoléculaire sur eau distillée, la surface conserve sa mobilité, après comme avant la transformation moléculaire.

Examen de l'anneau. — Nous avons vu (ch. II, § 7) que deux cas peuvent se présenter lorsqu'on cherche à souffler un anneau sur une couche monomoléculaire : ou cet anneau est encore facile à former et est fortement extensible sous l'action du souffle, ou il est difficile à former et son extension est faible. Il semble que les surfaces liquides soient seules à rentrer dans le premier cas.

§ 3. — *Couches de rassemblement.* — Lorsqu'on diminue suffisamment la surface occupée par une couche monomoléculaire, en avançant une barrière de papier par exemple, on obtient une couche de rassemblement visible à l'œil nu. L'apparition de la matière semble se produire plus tôt, c'est-à-dire pour un rétrécissement moindre de la surface, dans le cas de couches nettement solides. C'est ainsi qu'avec la trimyristine, à température ordinaire, la matière apparaît déjà pour une valeur souvent notablement inférieure à $\rho = 1, 2$, ρ étant le rapport de la surface primitive monomoléculaire à la surface finale. La matière apparaît généralement sous forme de filaments approximativement disposés en arc de cercle, dont la bande de papier serait la corde ; les filaments sont particulièrement visibles aux points d'intersection du bord de la bande de papier avec les bords de la cuve. Au fur et à mesure qu'on avance cette bande, de nouveaux filaments apparaissent au delà. La matière balayée par la barrière qui

progresses, s'accumule de plus en plus nombreuse devant cette dernière.

Rien de semblable n'est observé avec la trimyristine à 30^0 , la matière n'apparaissant que pour des diminutions beaucoup plus considérables de la surface.

On constate que, dans le cas des pellicules nettement solides, lors de la diminution de la surface par avance de la barrière, les divers points ne progressent pas de la même manière vers la partie postérieure de la cuve. Afin de mieux observer la compression entre les divers points de la surface (monomoléculaire à l'origine), on peut placer par exemple sur celle-ci trois petits repères en papier A, B, C (fig. 18) équidistants

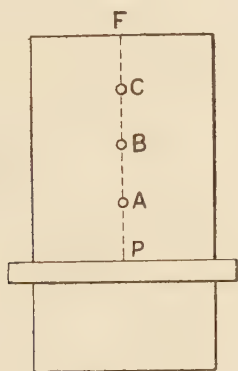


Fig. 18.

entre eux, A et C étant aussi respectivement équidistants de la barrière P et du fond F. Voici, à titre d'exemple, les valeurs que prennent respectivement les intervalles PA, AB, BC et CF dans le cas d'une pellicule monomoléculaire de trimyristine ; les données initiales sont $PF = 40$ cm., $PA = AB = BC = CF = 10$ cm., température 12^05 ; les valeurs inscrites à chaque ligne successive correspondent chaque fois à une avance constante de la barrière égale à 3 centimètres.

Ann. de Phys., 9^e série, t. XIV (Septembre-Octobre 1920) 15

PA	AB	BC	CF	$\frac{PF}{4}$
—	—	—	—	—
10 cm.	10 cm.	10 cm.	10 cm.	10 cm.
9,6	9,3	9,0	9,0	9,2
7,3	9,1	8,8	8,8	8,5
5,5	8,7	8,4	8,4	7,7
4,1	8,1	7,7	8,0	7,0
3,1	6,9	7,2	7,8	6,2
2,9	5,1	6,7	7,3	5,5
2,6	3,3	6,3	6,8	4,7
2,4	2,3	5,0	6,3	4,0
2,0	2,0	3,6	5,4	3,2
1,4	2,1	2,6	3,9	2,5
1,1	2,0	2,2	1,7	1,7

Le précédent tableau et la figure 19 montrent que les repères ne restent pas équidistants pendant le rétrécissement de la

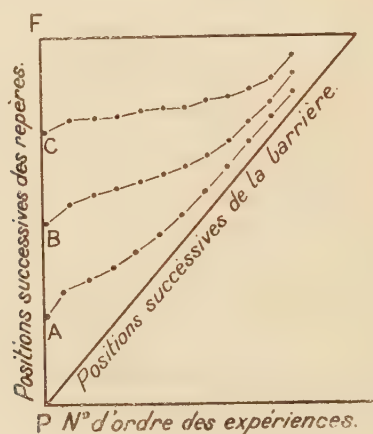


Fig. 19.

surface. Au début, la région PA, voisine de la barrière est d'abord moins compressible que les régions plus éloignées, en particulier que BC et CF ; il est probable qu'à l'origine, ces régions possèdent encore une densité inférieure à celle

qui correspond à une couche monomoléculaire ; la couche formée ne serait donc pas homogène et la surface totale serait un peu supérieure à celle que devrait occuper réellement une couche monomoléculaire. Pour des compressions plus fortes, au contraire, les premières tranches se resserrent plus que les suivantes par suite d'une apparition plus abondante de matière à trois dimensions dans les premières.

En recommençant plusieurs fois l'expérience avec les mêmes données initiales, on obtient assez généralement des courbes présentant les mêmes caractères, mais ces diverses courbes ne sont pas superposables.

En opérant avec des surfaces parfaitement mobiles, il semble que l'allure soit différente ; il est possible que les repères restent équidistants entre eux, mais les expériences correctes sont difficiles à réaliser, à cause de l'extrême mobilité de ceux-ci sur la surface.

Etat physique des couches de rassemblement. — La matière des couches de rassemblement, examinée au microscope, apparaît, suivant la température, tantôt à l'état liquide, tantôt à l'état solide. On doit remarquer toutefois que l'examen microscopique renseigne forcément assez mal sur l'état du tout premier rassemblement de la matière : lorsque la matière devient visible, la diminution de surface est déjà trop considérable. On doit néanmoins s'efforcer d'examiner la matière sous la plus petite variation possible de surface et produire cette variation dans un laps de temps aussi court que possible : la dernière condition est destinée à réaliser le rassemblement avant que la cristallisation spontanée ne soit intervenue. Lorsque la matière analysée dans ces conditions est à l'état liquide ⁽¹⁾, on peut être assuré qu'elle se trouverait aussi à l'état liquide dès le rassemblement des premiers éléments de matière ; mais, si cette matière apparaît à l'état

(1) Ou présente les caractères d'un ancien état liquide (gouttelettes solidifiées).

solide, on n'est nullement autorisé à affirmer que les premières agrégations du corps existaient à l'état solide.

Réciproquement, lorsque la matière recueillie par rassemblement est formée de gouttelettes microscopiques liquides, à une température déterminée, ces gouttelettes sont capables de s'étendre de nouveau, à la même température, pour reformer la couche monomoléculaire par extension de la surface. Mais, lorsque la matière rassemblée est solide, tantôt cette matière ne s'étend plus, tantôt elle s'étend encore ⁽¹⁾ d'une manière plus ou moins rapide. Naturellement, si, au lieu de gouttes obtenues par rassemblement, on dépose une goutte plus grosse, provenant du corps fondu, les résultats restent les mêmes; il peut arriver seulement, lorsque la goutte est fortement surfondue, qu'elle ne fournisse qu'un étalement partiel, par suite de sa solidification spontanée; nous avons déjà vu (I^{re} partie, ch. II, § 2) que les corps fondus ou surfondus peuvent s'étendre sur l'eau à une température bien inférieure à celle de fusion de ce corps.

Trilaurine. — Une couche monomoléculaire de cette substance rassemblée à 14° donne naissance à des gouttes parfaitement rondes, visibles au microscope (fig. 20). Si l'on

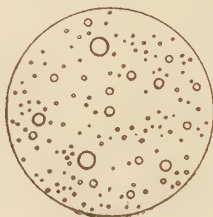


Fig. 20.

augmente immédiatement la surface pour lui restituer ses

(1) Ce dernier cas est celui des solides volatils, comme le camphre, la vanilline, l'acide laurique, etc. Ces corps ont souvent une odeur marquée (voir I^{re} partie, ch. II, § 3).

dimensions primitives, on reforme une couche monomoléculaire de même étendue. Toutefois cette étendue ne conserve sa valeur primitive que si la diminution de la surface n'est pas trop considérable et si l'on n'attend pas trop longtemps, sans quoi on constate au microscope la formation d'aiguilles cristallines dont la plupart rayonnent à partir des gouttes formées et, si la surface est alors réaugmentée, la couche ne s'étend plus sur la surface entière.

Si l'on fait l'expérience à plus basse température, on reconnaît que jusqu'à $10^{\circ}5$ environ le phénomène reste sensiblement le même, tandis qu'à température plus basse, on ne récolte plus la moindre trace de liquide.

Si nous rapprochons cette constatation du fait que les ordonnées de la courbe de transformation de la trilaurine commencent à varier vers 7° ou 8° , il semble exister une relation entre la fin de l'apparition des globules au microscope et le commencement de la transformation moléculaire observée sur l'eau.

Réciproquement, il est facile d'étaler de la trilaurine fondue à cette température de 7° ou 8° (1). Le rassemblement de la couche provenant de la substance fondue donne lieu aux mêmes apparences que le rassemblement de la matière déposée d'une solution dans le toluène.

Comme nous ne pouvons étudier les phénomènes de rassemblement et d'étalement d'une manière complète dans le cas présent, puisque l'évolution moléculaire n'est pas terminée à 0° , il sera plus intéressant de les exposer complètement dans le cas de la trimyristine.

Trimyristine. — Une pellicule de trimyristine ayant été formée sur l'eau, on la rassemble, comme précédemment, à différentes températures. Rappelons que l'évolution moléculaire de la trimyristine se produit entre 18° et 30° environ (v. fig. 7).

(1) Et même à une température un peu plus basse.

Lorsqu'on examine au microscope une pellicule légèrement rétrécie de ce corps, à $17^{\circ}5$, on voit qu'elle est uniquement constituée par une pellicule solide; au contraire, la pellicule examinée à 32° est formée exclusivement de gouttes, comme il est représenté figure 20. Quand l'expérience est effectuée au-dessous de 32° et jusque vers 29° , on continue à apercevoir des gouttes; comme pour la trilaurine, les gouttes s'obtiennent donc seulement aux environs de la température pour laquelle commence l'évolution de la substance. Au-dessous de 29° , on recueille une pellicule frisée qui provient d'une superposition multiple de la couche sur elle-même : cette pellicule est solide.

Il y a lieu de se demander si elle est constituée par la même substance que celle dont on est parti (trimyristine α , fondant à 53°) ou par la variété β stable à basse température (¹). Pour le voir, on prélève un petit fragment de la pellicule à l'aide d'une lamelle de microscope qu'on plonge ensuite pendant quelques instants dans de l'eau tiède à température notablement inférieure à 53° , par exemple à 40° . En examinant alors la lamelle sous le microscope, on constate qu'elle porte exclusivement des petites gouttes rondes, ce qui indique que la substance a fondu. L'expérience réussit encore de même à 35° , tandis qu'à 34° , on n'observe plus que des traces de fusion et qu'à 32° , les fragments paraissent rester solides en général; à $31^{\circ}8$, aucune trace de fusion ne se manifeste. Les pellicules récoltées à température ordinaire sont donc constituées par de la trimyristine β .

On peut d'ailleurs aisément faire passer une de ces pellicules à la variété α , en la portant pendant trois minutes à la température de 31° (v. ch. II § 5); on constate qu'une telle pellicule reste encore solide à 42° , mais fond immédiatement à 54° .

On sait que la trimyristine β se produit aussi quand on

(¹) Voir au précédent chapitre, § 5.

refroidit rapidement de la trimyristine fondue : elle se produit lorsqu'on dépose sur l'eau à température ordinaire une goutte fondue de trimyristine. Cette variété β présente la particularité de donner des molécules s'étendant spontanément sur l'eau (comme le fait le camphre), tant que la température n'est pas inférieure à 20° environ, mais la quantité de matière abandonnée par seconde est de plus en plus faible à mesure que la température décroît et on constate qu'à la température de 18° , on récolte uniquement, par diminution de la surface, une substance solide β , ne donnant lieu qu'à un étalement spontané presque inappréciable paraissant cesser complètement à 16° .

On a vu qu'à 32° , on obtient uniquement un liquide.

Décrivons maintenant les phénomènes observés entre ces deux températures limites.

A 21° , si l'on dépose sur l'eau une goutte fondue de trimyristine, cette substance s'étale sur l'eau et se solidifie immédiatement en donnant naissance à une sorte de bouquet rubané blanchâtre (fig. 21) : P est le point où la goutte a été

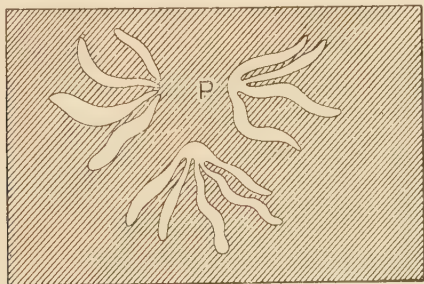


Fig. 21

déposée. L'aspect étoilé de la goutte montre qu'un peu de substance s'est étalée sur l'eau en couche mince (peut-être par suite de l'échauffement local de l'eau par la goutte), mais en quantité *infime*, et si l'on attend, on constate que la sub-

stance solide étoilée (sous forme β) ne donne, pour ainsi dire, pas d'apport bien sensible de molécules nouvelles.

A 23°, il n'en est plus de même : on observe toujours l'étalement étoilé, mais la surface qui n'est pas immédiatement saturée (sur une cuve 30 $\times$ 40) ne tarde pas à le devenir au bout d'une dizaine de minutes : la matière solide abandonne très lentement des molécules qui s'étendent spontanément.

A 24°, la surface est encore loin d'être saturée au début, mais comme plus haut, elle se sature au bout d'un certain temps et ce temps devient de plus en plus court au fur et à mesure que l'observation se fait à température plus élevée.

A partir de 29°, on trouve que la surface se sature immédiatement ; quant à la goutte déposée, elle se disloque complètement en s'étalant, et donne naissance à une série de petits fragments qui, d'abord translucides, ne tardent pas à blanchir.

Chaque petit fragment est pris des mouvements d'agitation du camphre, toutes les fois qu'on augmente la surface offerte à l'étalement des molécules.

Au-dessus de 32°, une petite goutte fondue s'étale sur l'eau comme le ferait une goutte d'huile, en donnant naissance à une multitude de gouttes plus petites.

La trimyristine α se comporte très différemment sur l'eau. A 32°, cette substance solide n'abandonne à peu près aucune matière sur la surface, tandis que les particules β auraient un mouvement d'agitation intense. Il faut arriver à 44° ou 45° pour observer un étalement notable de la substance, quoique bien moins important encore que celui de la trimyristine β à 32°.

De tout ceci, il ressort : 1° qu'au-dessus de 32° la trimyristine fondue s'étale sur l'eau comme le ferait de l'huile et que la couche monomoléculaire rassemblée donne naissance à des gouttes, comme le ferait également de l'huile ; 2° qu'au-dessous de 16° la substance ne s'étale plus sur l'eau et qu'une

couche, déposée par un procédé quelconque, puis rassemblée à cette température, est formée par une pellicule solide. Quant à cette pellicule, elle est constituée par une substance différente de la trimyristine fondant à 53°. On voit qu'il existe une correspondance étroite entre le phénomène d'évolution moléculaire étudié au chapitre II, le phénomène présenté par le rassemblement de la substance examinée au microscope et l'existence de lames solides à 16° (voir ce chapitre, § 1). Il semble donc qu'il s'agisse ici du passage de l'état solide à l'état liquide de la trimyristine β .

S'il en est ainsi, nous sommes obligés d'admettre qu'une couche monomoléculaire constituée possède un état physique : en d'autres termes qu'il existe des couches monomoléculaires solides et liquides (ou fluides).

Matière de rassemblement pour les autres corps. — Avec la tripalmitine, les phénomènes sont de même nature ; on constate par diminution de la surface à 50° des globules liquides, tandis qu'à 45°, il ne paraît plus y en avoir. On voit qu'ici encore, la pellicule superficielle donne des gouttes par rassemblement, lorsque commence la transformation moléculaire et n'en donne plus lorsqu'elle est terminée.

Avec la tribenzoïne où aucune transformation moléculaire n'a été constatée depuis la température de fusion jusqu'à 0°, on recueille à basse température (l'expérience a été faite à 3°) uniquement des gouttes et, réciproquement, il est possible d'étaler sur l'eau à cette température de la tribenzoïne en surfusion.

Pour les substances dont la température de fusion coïncide à peu près avec le début de la courbe de transformation (alcool cétylique), on recueille évidemment des gouttes à cette température.

Acides. — Quant aux couches minces des acides laurique, myristique, palmitique et stéarique, il est beaucoup plus difficile de mettre en évidence leur état physique. Lorsqu'on

abandonne à température ordinaire sur l'eau distillée ⁽¹⁾ quelques fragments d'acide laurique, ceux-ci s'agitent immédiatement, et la surface ne tarde pas à être saturée. Il y a donc passage spontané de l'état solide à l'état de matière étendue sur l'eau (phénomène analogue à une sublimation), comme le ferait le camphre à température ordinaire ou la trimyristine β à 30°.

Si nous rassemblons la couche mince d'acide laurique, nous recueillons une pellicule solide ; ceci ne doit pas nous étonner, car, si même les premiers éléments de rassemblement étaient liquides, comme l'acide laurique n'y présente qu'une très faible surfusion et que son point de fusion est de 44°, on ne pourrait espérer apercevoir des gouttelettes du corps à température ordinaire. La pellicule solide obtenue n'apparaît que pour des diminutions considérables de la surface ; pour les diminutions moindres, l'extension et le rétrécissement de la surface se font d'une manière entièrement réversible, comme s'il s'agissait d'une couche d'huile.

L'acide myristique donne des phénomènes analogues.

L'acide palmitique, dont la courbe de transformation paraît comprise entre 20° et 30°, donne les phénomènes suivants : à 10°, la couche de rassemblement est formée d'une substance solide qui ne s'étend plus qu'incomplètement sur l'eau après rétrécissement, tandis qu'à 31° les phénomènes produits par extension et rétrécissement sont réversibles comme pour l'acide laurique. A basse température (13°5), on observe l'apparition de filaments solides pour un rétrécissement voisin de 2, peut-être un peu inférieur. Quant à la surface, elle reste parfaitement mobile avant et après transformation. On voit qu'il est difficile, dans le cas des acides, d'admettre que la transformation moléculaire, qui se traduit comme

(1) Nous avons dit la nécessité d'opérer sur l'eau distillée ; sur l'eau de source, les pellicules de rassemblement sont chimiquement différentes de la substance dont on est parti.

pour les autres corps précédemment étudiés par une variation de surface en fonction de la température, soit liée à un changement d'état.

Il est intéressant d'examiner maintenant si la mesure d'autres grandeurs physiques conduit à différencier les divers états des corps en couche mince. Nous allons citer à ce propos les mesures d'effet Volta effectuées par M. J. Guyot.

CHAPITRE IV

EFFET VOLTA ET COUCHES MONOMOLÉCULAIRES

Dans ce chapitre, nous nous proposons de comparer avec nos propres résultats ceux des mesures de M. Guyot ⁽¹⁾ sur la diminution de l'effet Volta, causée par la présence de couches superficielles sur l'eau.

M. Guyot a constaté que si l'on mesure la différence de potentiel apparente au contact d'un métal et d'eau distillée et qu'on dépose ensuite à la surface de l'eau des traces extrêmement faibles de certaines substances organiques, on trouve que la différence de potentiel apparente diminue beaucoup.

Contrairement à ce qui se passe pour les tensions superficielles, la diminution de l'effet Volta commence à se faire sentir dès le dépôt des premières traces de matières étrangères et atteint une valeur limite lorsque la surface est saturée, sans d'ailleurs qu'aucune des valeurs intermédiaires ne prenne une valeur remarquable lors de la constitution de la couche monomoléculaire.

M. Guyot s'est borné, en 1914, à mesurer cette valeur limite; cette mesure présente le grand avantage de permettre la détermination sur un nombre considérable de corps, tandis que l'emploi exclusif des couches monomoléculaires

(1) Voir *C. R.*, t. CLVII, page 307, 27 juillet 1914.

aurait restreint l'étude aux seules substances rigoureusement insolubles et non volatiles. Il en résulte que les expériences de M. Guyot ne sont malheureusement pas comparables aux nôtres.

Les abaisséments-limites mesurés ont été trouvés sensiblement les *mêmes* pour les couches obtenues soit à partir de la substance pure ⁽¹⁾, soit à partir d'une solution de cette substance dans la benzine ou le toluène; ces abaisséments, à la température ordinaire, sont les suivants pour 5 éthers de la glycérine classés dans l'ordre des masses moléculaires croissantes :

Corps	Masse moléculaire	Volts
Tricapryline	470	0,412
Trilaurine	638	0,448
Trimyristine	722	0,620
Tripalmitine	806	0,627
Tristéarine	890	0,653

On remarque : 1° que l'augmentation de la masse moléculaire entraîne une variation de même sens dans la diminution de l'effet Volta et 2° qu'il existe un écart anormal de cette variation entre la trilaurine et la trimyristine.

Si nous nous rappelons que les couches minces de ces deux substances ne sont pas dans le même état à la température ordinaire, nous pouvons trouver naturel de rencontrer cette anomalie; la tricapryline et la trilaurine donnent, au contraire, des valeurs voisines et on sait que la tricapryline est un liquide à la température ordinaire.

Toutefois, il convient de remarquer que les surfaces en expérience sont saturées, dans le cas présent, et il peut paraître surprenant que la trilaurine se comporte encore comme

(¹) Nous avons montré qu'on peut obtenir l'extension spontanée de certains corps surfondus et de certains solides au chapitre précédent (voir aussi I^{re} partie, ch. II, §§ 2 et 3).

un liquide dans ces conditions. L'expérience montre cependant qu'une couche de trilaurine est encore mobile à la température ordinaire, ainsi d'ailleurs qu'une couche de tricapriline, lorsque la surface est saturée.

Les expériences de M. Guyot et les nôtres n'ayant pas été faites dans les mêmes conditions, il est à désirer que les premières soient reprises en couche monomoléculaire et effectuées à différentes températures. A ce dernier point de vue, les expériences sont assez faciles à exécuter avec des corps comme la trimyristine ou l'acide palmitique, dont la transformation s'effectue entre 15° et 30° environ. On obtient en effet des variations de température analogues dans la saison d'été, sans avoir besoin de réaliser aucun dispositif particulier de chauffage.

RESUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons développé deux parties dans ce travail, la première concernant un nouveau procédé d'investigation des couches minces, la seconde l'étude d'un certain phénomène présenté par quelques-unes de ces couches, lorsque la température varie. Parmi les substances étudiées, une surtout a fixé notre attention à cause de la netteté des résultats et de la facilité d'observation : la trimyristine ; les autres substances n'ont été traitées que d'une manière plus secondaire et n'ont été citées que pour pouvoir faire des rapprochements et établir des parallèles entre certains phénomènes présentés par la trimyristine et ces corps.

Bien entendu, il serait important que les autres corps puissent être étudiés avec les mêmes détails, afin de pouvoir donner plus de solidité et de généralité aux conclusions.

D'après les expériences relatées au chapitre III (2^e partie), il semble qu'on soit en droit de considérer la transformation

moléculaire de la trimyristine comme la fusion en couche mince d'une certaine variété de cette substance (que nous avons appelée β). A basse température (18°), la pellicule est nettement solide ; à température plus élevée (vers 23° ou 24°), alors que l'évolution a commencé, l'état de la couche rappelle encore l'état solide : il semble qu'on ait affaire à un solide fortement dilatable et de plus en plus fragile à mesure que la température s'élève ; puis tout aspect solide disparaît et on recueille finalement, par rétrécissement à 32° , des gouttelettes liquides. Enfin, si, à cette dernière température, on comprime la couche jusqu'à réduire sa surface à la valeur qu'elle avait à froid, il semble que cette couche repasse à l'état solide. Quant à la transformation, elle ne s'effectue pas à une température fixe, mais s'échelonne sur un intervalle notable de températures.

Le cas des acides est bien moins net ; chez ceux-ci la surface reste mobile avant et après transformation.

Faut-il en conclure qu'il ne s'agit que d'une simple transformation moléculaire sans changement d'état ? L'étude optique qui sera prochainement entreprise pourra peut-être apporter quelques renseignements nouveaux.

La guerre a interrompu ce travail en 1914, alors que nous avions commencé l'étude de l'influence des mélanges sur la transformation (mélanges de deux substances, dont l'une seulement subit l'évolution moléculaire) ; nous espérons pouvoir reprendre ultérieurement ces recherches.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SISMOLOGIE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 mai 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

F. HOUSSAY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

